Moore • Stanitski • Wood • Kotz
El mundo de la Química
Conceptos y aplicaciones
Segunda edición
Pearson Educación

Metales de grupos principales

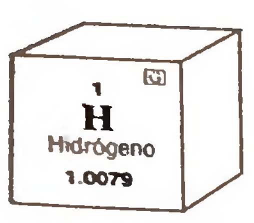
Metales de transición, serie de lantánidos, serie de actínidos

Metaloides

No metales, gases nobles

	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A	
								2 **He** Helio 4.0026	1
			5 **B** Boro 10.811	6 **C** Carbono 12.011	7 **N** Nitrogeno 14.0067	8 **O** Oxígeno 15.9994	9 **F** Flúor 18.9984	10 **Ne** Neon 20.1797	2
			13 **Al** Aluminio 26 9815	14 **Si** Silicio 28.0855	15 **P** Fosforo 30.9738	16 **S** Azufre 32.066	17 **Cl** Cloro 35.4527	18 **Ar** Argon 39.948	3
28 **Ni** Níquel 58.693	29 **Cu** Cobre 63.546	30 **Zn** Cinc 65.39	31 **Ga** Galio 69.723	32 **Ge** Germanio 72.61	33 **As** Arsénico 74.9216	34 **Se** Selenio 78.96	35 **Br** Bromo 79.904	36 **Kr** Criptón 83.80	4
46 **Pd** Paladio 106.42	47 **Ag** Plata 107.8682	48 **Cd** Cadmio 112.411	49 **In** Indio 114.82	50 **Sn** Estaño 118.710	51 **Sb** Antimonio 121.757	52 **Te** Telurio 127.60	53 **I** Yodo 126.9045	54 **Xe** Xenon 131.29	5
78 **Pt** Platino 195.08	79 **Au** Oro 196.9665	80 **Hg** Mercurio 200.59	81 **Tl** Talio 204 3833	82 **Pb** Plomo 207 2	83 **Bi** Bismuto 208 9804	84 **Po** Polonio (209)	85 **At** Astatinio (210)	86 **Rn** Radón (222)	6
110 — — (269)	111 — — (272)	112 — — (277)							7

63 **Eu** Europio 151.965	64 **Gd** Gadolinio 157 25	65 **Tb** Terbio 158.9253	66 **Dy** Disprosio 162.50	67 **Ho** Holmio 164.9303	68 **Er** Erbio 167 26	69 **Tm** Tulio 168.9342	70 **Yb** Iterbio 173.04	71 **Lu** Lutecio 174.967
95 **Am** Americio (243)	96 **Cm** Curio (247)	97 **Bk** Berkelio (247)	98 **Cf** Californio (251)	99 **Es** Einstenio (252)	100 **Fm** Fermio (257)	101 **Md** Mendelevio (258)	102 **No** Nobelio (259)	103 **Lr** Laurencio (260)



Número atómico — 92
Símbolo — U
Uranio
Peso atómico — 238.0289
[G]

Estado:
- [S] Sólido
- [L] Líquido
- [G] Gaseoso
- [X] No se encuentra en la Naturaleza

1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B
3 Li Litio 6.941 [S]	4 Be Berilio 9.0122 [S]								
11 Na Sodio 22.[illegible] [S]	12 Mg Magnesio 24.3050 [S]								
19 K Potasio 39.0983 [S]	20 Ca Calcio 40.078 [S]	21 Sc Escandio 44.9559 [S]	22 Ti Titanio 47.88 [S]	23 V Vanadio 50.9415 [S]	24 Cr Cromo 51.9961 [S]	25 Mn Manganeso 54.9380 [S]	26 Fe Hierro 55.847 [S]	27 Co Cobalto 58.9332 [S]
37 Rb Rubidio 85.4678 [S]	38 Sr Estroncio 87.62 [S]	39 Y Itrio 88.9059 [S]	40 Zr Circonio 91.224 [S]	41 Nb Niobio 92.9064 [S]	42 Mo Molibdeno 95.94 [S]	43 Tc Tecnecio (98) [X]	44 Ru Rutenio 101.07 [S]	45 Rh Rodio 102.9055 [S]
55 Cs Cesio 132.9054 [S]	56 Ba Bario 137.327 [S]	57 La Lantano 138.9055 [S]	72 Hf Hafnio 178.49 [S]	73 Ta Tantalio 180.9479 [S]	74 W Tungsteno 183.85 [S]	75 Re Renio 186.207 [S]	76 Os Osmio 190.2 [S]	77 Ir Iridio 192.22 [S]
87 Fr Francio (223) [S]	88 Ra Radio 227.0254 [S]	89 Ac Actinio 227.0278 [S]	104 Rf* Rutherfordio (261) [X]	105 Ha Hahnio (262) [X]	106 Sg Seaborgio (263) [X]	107 Ns Nielsbohrio (262) [X]	108 Hs Hassio (265) [X]	109 Mt Meitnerio (266) [X]

58 Ce Cerio 140.115 [S]	59 Pr Praseodimio 140.9076 [S]	60 Nd Neodimio 144.24 [S]	61 Pm Prometio (145) [X]	62 Sm Samario 150.36 [S]
90 Th Torio 232.0381 [S]	91 Pa Protactinio 231.0359 [S]	92 U Uranio 238.0289 [S]	93 Np Neptunio 237.0482 [X]	94 Pu Plutonio (244) [S]

* Los nombres de los elementos 104-109 son los recomendados por sus descubridores. Los elementos 110-112 todavía no tienen nombre.

Datos de catalogación bibliográfica

Moore, John W., *et al.*

El mundo de la química: conceptos y aplicaciones

ADDISON WESLEY LONGMAN, México, 2000

ISBN: 968-444-365-X
Área: Universitarios
Formato: 21 × 27 cm Páginas: 1080

Versión en español de la obra titulada *The Chemical World: Concepts and Applications, Second Edition,* de John W. Moore, Conrad L. Stanitski, James L. Wood, John C. Kotz y Melvin D. Joesten, publicada originalmente en inglés por Harcourt Brace & Company, Orlando, Florida, EUA.

Esta edición en español es la única autorizada.

Original English language title by
Harcourt Brace & Company
Copyright © 1998
All rights reserved
ISBN 0-03-019094-0

Edición en español:
Editora: Roxana Martín-Lunas
Editor de Desarrollo: Jorge Bonilla Talavera
Supervisor de producción: Magdiel Gómez Marina

Edición en inglés:
Contributing Editor: *Mary E. Castellion*
Project Editors: *Robin C. Bonner, Bonnie Boehme*
Art Director: *Caroline McGowan*

SEGUNDA EDICIÓN, 2000

Cámara Nacional de la Industria Editorial Mexicana, Reg. Núm. 1031.

ISBN 968-444-365-X

Impreso en México. *Printed in Mexico.*

1 2 3 4 5 6 7 8 9 0 - 03 02 01 00

EME

PROGRAMAS EDUCATIVOS, S. A. DE C.V.
CALZ. CHABACANO No. 65, LOCAL A
COL. ASTURIAS, DELEG. CUAUHTEMOC,
C.P. 06850, MÉXICO, D.F.

EMPRESA CERTIFICADA POR EL
INSTITUTO MEXICANO DE NORMALIZACIÓN
Y CERTIFICACIÓN A.C., BAJO LA NORMA
ISO-9002: 1994/NMX-CC-004: 1995
CON EL No. DE REGISTRO RSC-048

EL MUNDO DE LA QUÍMICA

Conceptos y aplicaciones

Segunda edición

JOHN W. MOORE
University of Wisconsin-Madison

JOHN C. KOTZ
State University of New York

CONRAD L. STANITSKI
University of Central Arkansas

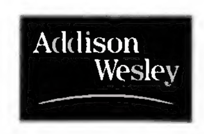
MELVIN D. JOESTEN
Vanderbilt University

JAMES L. WOOD
David Lipscomb University

TRADUCCIÓN:
M. en C. Roberto Luis Escalona García
Traductor profesional

REVISIÓN TÉCNICA:
María del Consuelo Hidalgo Mondragón
Doctora en Química, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México

COLABORACIÓN ESPECIAL:
Armando Marín Becerra
Doctor en Química, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México



MÉXICO • ARGENTINA • BRASIL • COLOMBIA • COSTA RICA • CHILE
ESPAÑA • GUATEMALA • PERÚ • PUERTO RICO • VENEZUELA

He aquí lo que sus colegas han expresado acerca de la segunda edición de *El mundo de la química: conceptos y aplicaciones*

"La mejor característica de este texto es su muy exitosa integración de la química orgánica, la bioquímica y los temas ambientales en la presentación de los principios químicos. . . Los autores han logrado esto **sin sacrificar el rigor** que ha sido la marca distintiva de los cursos de química en general."

—David Miller
California State University, Northridge

"Me impresionó la implementación del énfasis en la comprensión conceptual y especialmente en las secciones que incluyen los ejemplos de bioquímica y de química orgánica. Quedé impresionado particularmente con el tratamiento de la energía libre y la biología y de la producción de ATP para almacenar energía."

—Jimmy Reeves
University of North Carolina, Wilmington

"La integración de la 'verdadera química' y el poner menos énfasis a las discusiones sobre algoritmos/matemáticas, son particularmente atractivas."

—Richard Stolzberg
University of Alaska, Fairbanks

"Los autores han realizado un excelente trabajo al ser consistentes en el nivel y estilo de redacción. La cobertura es muy completa y **no ha sido sacrificado el nivel del rigor** con el fin de hacer más relevante el material. . . La integración de la química orgánica, la bioquímica y la química ambiental va más allá de lo que han hecho otros textos de química de este nivel. Éste es un paso excelente hacia la integración de temas relevantes y de los principios químicos."

—Miles Koppang
University of South Dakota

"Yo considero los ejercicios conceptuales como una aportación fundamental y oportuna en el nuevo texto. Estas **preguntas fuerzan a los estudiantes a aplicar los conceptos** que acaban de leer y, en consecuencia, realzan su comprensión básica del material. Éstas son el tipo de preguntas que normalmente hago en las tareas y en los exámenes."

—Patrick Holt, Bellarmine College

"La integración de la química orgánica, la bioquímica y la química clínica, así como la química ambiental, es un cambio que se agradece y que debe ser promovido. Es evidente que esta aportación es vigorosa y muy necesaria para la química del primer año."

—Joseph Sneddon, McNeese State University

"**Los problemas conceptuales en *El mundo de la química: conceptos y aplicaciones* harán que los estudiantes se pongan a pensar** en lugar de simplemente oprimir números en la calculadora con el fin de resolver una fórmula."

—Robert Profilet, Texas Tech University

"El desarrollo de los Principios de reactividad es excelente, con un enfoque particularmente bueno para lograr que el origen de la energía libre de Gibbs no resulte sólo en una anécdota. . . El capítulo sobre cinética química es excelente, **es riguroso pero sin ser matemáticamente abrumador,** y los ejemplos seleccionados son claros y pertinentes con relación a la investigación química actual.

—Ruben Puentedura, Bennington College

"Me dio mucho gusto ver tantas preguntas de final de capítulo. Son muy buenas y bien eslabonadas con el material del capítulo."

—Donald Williams, Hope College

"La fuerza mayor del texto reside en que es de fácil lectura, en la información histórica, en la amalgama de los ejemplos trabajados con el texto, y en el gran número de problemas conceptuales que se incluyen en cada capítulo."

—Sidney Young, University of South Alabama

PREFACIO

¿Por qué escribir un texto de química general? ¿No hay ya suficientes textos como para dejar el asunto por la paz? ¿Y no es casi imposible hacer algo nuevo y mejor? Creemos que no, y por ello elaboramos la primera edición de este libro con el fin de expresar claramente las direcciones que, en nuestra opinión, deberían seguir los cursos de química general. Esta segunda edición refleja el desarrollo continuado de la filosofía encarnada en esa obra.

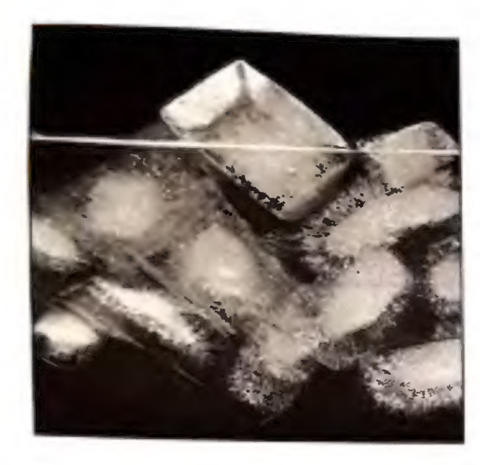
Nuestro título, *El mundo de la química: conceptos y aplicaciones*, indica que este libro trata de los hechos, teorías y modelos de la química y de cómo podemos aplicarlos para entender el mundo que nos rodea. Hemos descrito estos conceptos y hechos de forma interesante y accesible para una gran diversidad de estudiantes que planean seguir carreras en química, en otras ciencias naturales, en ingenierías y campos afines. Creemos que al integrar las aplicaciones, hechos y conceptos podemos motivar a los estudiantes para que se interesen activamente por el material. Así, lo entenderán y recordarán mejor.

Dado que la primera edición de esta obra no era un clon del libro de texto típico, quienes lo revisaron y usaron pusieron especial atención a los nuevos enfoques que adoptamos. Apreciamos la valiosa retroalimentación y sugerencias que recibimos de diversas fuentes. Esta segunda edición refleja lo que hemos aprendido de profesores de diversas instituciones que enseñan a estudiantes con una amplia gama de capacidades y motivaciones. Con base en estas aportaciones y nuestras propias observaciones en el uso del libro, hemos seguido desarrollando la filosofía que originó y moldeó la primera edición.

Metas de este libro

Nuestras principales metas son ayudar a los estudiantes a

- percibir un panorama general de la química y de las reacciones químicas,
- entender los conceptos y modelos más importantes que emplean los químicos y quienes trabajan en campos afines,
- desarrollar la capacidad necesaria para aplicar correctamente los hechos, conceptos y modelos de la química a situaciones nuevas en ésta y otras ciencias, ingeniería, y otras disciplinas,
- conocer las numerosas aplicaciones prácticas de la química en nuestra sociedad y nuestro entorno,



- apreciar las múltiples formas en que la química afecta la vida cotidiana de todos, incluidos los estudiantes, y
- motivarse para estudiar de tal modo que retengan a largo plazo los datos y conceptos.

Público

Esta obra fue escrita como libro de texto para cursos de química general, para estudiantes que desean continuar sus estudios en las ciencias o las disciplinas relacionadas con ellas. Quienes planean obtener su grado en química, bioquímica, ciencias biológicas, ingeniería, geología, ciencia de materiales, física y muchas otras áreas afines, se beneficiarán con este libro y con su enfoque. Suponemos que los estudiantes que usarán este libro ya poseen conocimientos básicos de matemáticas (álgebra y geometría) y de la ciencias en general. Casi todos habrán llevado ya un curso de química antes de ingresar a la universidad.

Filosofía, enfoque y características especiales

Nuestra intención es que este libro pueda usarse en su totalidad en un curso de dos semestres. Ofrecemos tratamientos exhaustivos, ricos en conceptos, de los temas que nosotros (y los usuarios de la primera edición) consideramos que es más importante que los estudiantes de química aprendan y entiendan. Hemos intentado destilar la esencia del licor enciclopédico llamado química general, y hemos aprovechado parte del espacio con que contamos, para incorporar temas e ideas nuevos de la química moderna y campos afines. El criterio para incluir un principio o un concepto sigue siendo el que se aplica posteriormente en el libro o el que una fracción significativa de los estudiantes aplicará en estudios subsecuentes. Al concentrarnos en las ideas más importantes e integrarlas con aplicaciones y otros conceptos, hemos tratado de crear un todo que permita a los estudiantes entender y retener mejor los datos y principios, cosa que no podría lograrse con partes individuales aisladas.

Hemos incluido, en la medida de lo posible, aplicaciones prácticas, sobre todo aquellas que los estudiantes volverán a usar cuando estudien otras disciplinas de ciencias naturales o de ingeniería. Las aplicaciones se han integrado en los puntos en que son pertinentes, en lugar de relegarlas a capítulos aparte, separándolas de los principios y hechos en los que se basan. Hemos incluido **numerosas referencias cruzadas (indicadas por ⇐)** que ayudarán a los estudiantes a vincular un concepto que se está desarrollando en el capítulo que están leyendo, con un principio o un hecho anterior relacionado.

De particular importancia es la **integración de la química orgánica y la bioquímica** en todo el libro. En muchas áreas, como la estequiometría y las fórmulas moleculares, los compuestos orgánicos ofrecen ejemplos excelentes. Para aprovecharlos hemos incorporado temas básicos de química orgánica a partir del capítulo 3 y los hemos usado en todos los puntos apropiados. Al tratar las moléculas y las propiedades de los compuestos moleculares, los conceptos de fórmulas estructurales, grupos funcionales e isómeros, su desarrollo se hizo en forma natural y eficaz.

Muchos de los principios que se encuentran en la química general se pueden aplicar directamente a la bioquímica. Una fracción importante de los estudiantes de casi todos los cursos de química general, piensan seguir una carrera en áreas biológicas o médicas que utilizan en forma continua la bioquímica. Por ello, decidimos tratar los temas de bioquímica junto con los principios de química general en los que se basan. Por ejemplo, presentamos los elementos indispensables para la vida y dos clases de biomoléculas en el capítulo 3, y los usamos en ejemplos relacionados con moles y fórmulas de compuestos moleculares. El metabolismo y la energía libre de Gibbs se vinculan ínti-

mamente en el capítulo 7, la estructura del DNA se trata en el capítulo 10 junto con los puentes de hidrógeno y otras interacciones no covalentes. Las proteínas se tratan en el capítulo 11 y las enzimas se estudian en el capítulo 12 sobre cinética.

Los temas ambientales también están integrados. El enrarecimiento del ozono estratosférico proporciona un refuerzo excelente del concepto de catálisis en el capítulo 12 (cinética). La química atmosférica y la contaminación del aire se tratan en el capítulo 14 (gases) y la química del entorno acuático se desarrolla de un modo natural en el capítulo 16 (soluciones). Las unidades se introducen sólo cuando son necesarias. La temperatura Celsius se define en el capítulo 1 con la introducción a las propiedades de la materia. Las unidades de longitud, masa y volumen se presentan en el capítulo 2 en el contexto del tamaño de los átomos. Las unidades de energía se definen junto con la energía, el trabajo y el calor en el capítulo 6 (termoquímica) y la escala de temperatura termodinámica se introduce en el capítulo 7 (termodinámica), donde se hace evidente la necesidad de usarla.

Seguimos pensando que una base conceptual sólida es la mejor herramienta que tienen los estudiantes para atacar y resolver una amplia variedad de problemas del mundo real. Tres características han sido diseñadas para ayudarles a probar su comprensión conceptual: se incluye un gran número de **Ejercicios conceptuales (indicados por ⭘)** en cada capítulo; una sección aparte de las preguntas de fin de capítulo, intitulada **Aplicación de conceptos,** fue creada por Patricia Metz, de la Texas Tech University; y cada capítulo tiene un grupo de **Problemas de desafío conceptual,** casi todos escritos por H. Graden Kirksey, de la University of Memphis, que harán pensar a los estudiantes en forma novedosa acerca de los conceptos que acaban de aprender. Los problemas de desafío conceptual también son apropiados para que los estudiantes los resuelvan en equipo.

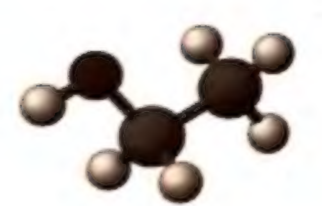
Para apoyar nuestra meta de que los estudiantes desarrollen una comprensión a largo plazo en lugar de sólo memorizar, hemos incluido abundantes **Ejercicios** numéricos (con respuestas únicamente al final del libro) que caracterizaron a la primera edición, enriqueciéndolos con los ejercicios conceptuales antes descritos. También hemos desarrollado una nueva forma de ejemplo que llamamos **Ejemplo de resolución de problemas,** el cual consta de cuatro partes: una pregunta (problema); una respuesta breve; una explicación que ofrece ayuda a los estudiantes cuya respuesta no coincidió con la nuestra; y una práctica de resolución de problemas adicional que ofrece preguntas o problemas similares. Animamos a los estudiantes a que primero obtengan la respuesta a la pregunta o el problema, sin ver la respuesta ni la explicación, luego verificar su respuesta, y después repetir el trabajo si su respuesta no coincidió con la nuestra, y sólo entonces estudiar la explicación.

Creemos que nuestro enfoque en la resolución de problemas ayudará a los estudiantes a aprender estrategias y técnicas que les permitirán atacar y resolver problemas reales que encontrarán en su carrera. Para ayudarles a evaluar el grado en que han desarrollado sus capacidades, las **preguntas de fin de capítulo han sido revisadas y ampliadas** por Patricia Metz, de la Texas Tech University; Melinda Oliver, de la Louisiana State University; y Allan Smith, de la Drexel University. Además de los problemas de desafío conceptual y las preguntas de aplicación de conceptos, hemos incluido preguntas relacionadas con las secciones de cada capítulo. Hay un grupo numeroso de preguntas generales no identificadas con las secciones del capítulo, que a menudo requieren de la aplicación de varios conceptos afines para poderlas contestar. A fin de hacer hincapié en que la resolución de problemas es un aspecto crucial del aprendizaje de la ciencia, hemos vinculado una pregunta con la fotografía que abre cada capítulo. Los estudiantes contestarán esa pregunta como parte del **Problema sinóptico** que termina el capítulo y que vincula muchos de los principales conceptos que se trataron en el capítulo, o en todos.

Se han publicado muchos estudios que indican que los estudiantes aprenden mejor cuando visualizan las relaciones que hay entre los fenómenos macroscópicos,

$2 Na(s) + 2 H_2O(l) \longrightarrow 2 NaOH(ac) + H_2(g)$

Átomo de Na | Molécula de H_2O | Ion Na^+ | Ion OH^- | H_2



modelos submicroscópicos en los que intervienen átomos, moléculas y/o iones (llamamos a esto la nanoescala) y las representaciones simbólicas como fórmulas y ecuaciones. Por ello, emprendimos un **innovador programa de ilustraciones** que yuxtapone los tres dominios. Excelentes fotografías de sustancias y reacciones, muchas tomadas por Charles D. Winters, se presentan junto con ilustraciones muy amplificadas de los átomos, moléculas y/o iones que participan. A menudo, esto va acompañado por la fórmula simbólica de una sustancia o la ecuación de una reacción. Las **perspectivas nanoescalares de átomos, moléculas y iones** se generaron con el software de modelado molecular CAChe Scientific y luego un dibujante hábil las combinó con las fotografías y fórmulas o ecuaciones. Estas ilustraciones generadas por computadora también aparecen en ejercicios, ejemplos y problemas de fin de capítulo para asegurar que los estudiantes entiendan las ideas que representan. El resultado, en nuestra opinión, es una forma excepcionalmente eficaz de aprender la forma en que los químicos ven el mundo nanoescalar de los átomos, moléculas y iones.

Otro aspecto importante de nuestro enfoque es que los estudiantes deben involucrarse en la química, y aprender que los materiales caseros comunes también son sustancias químicas. Hemos conservado las **Prácticas químicas,** una popular característica de la primera edición, y hay al menos un experimento para hacer en casa en cada capítulo. Estos experimentos ilustran un tema incluido en el capítulo y pueden efectuarse con equipo sencillo y sustancias conocidas que se pueden conseguir en el hogar o en el campus universitario.

Una experiencia cautivadora en la World Wide Web

Creemos que para los estudiantes es muy bueno terminar un curso de química general de un año con una experiencia excitante, que integre y coordine los conceptos de química aprendidos con otras áreas y ofrezca una imagen realista de la amplia aplicabilidad e importancia de nuestra disciplina. Con este fin ofrecemos un capítulo modular en inglés, el 20, "The Chemical World", que consiste en tres secciones, cualquiera de las cuales puede servir como estudio de caso para concluir un curso universitario de primer año. Cada sección es independiente de las otras dos y se ocupa de una aplicación de la química a un área de considerable importancia práctica que vincula la química con diversos temas afines. Los tres módulos son

- Los metales en la sociedad moderna
- El entorno atmosférico
- Estructura bioquímica y función

No creemos que muchos profesores usen los tres módulos en un mismo año, pero muchos usarán los distintos módulos en diferentes años. Además, es importante que todos estos módulos estén actualizados, porque tanto la ciencia como sus consecuencias para la sociedad están en constante evolución. Por estas razones decidimos adoptar un enfoque muy innovador. El capítulo 20 no aparece en este libro, sino que puede ser consultado por quienes adopten este libro a través del sitio de Saunders College Publishing en la World Wide Web (www.saunderscollege.com). (También se prepararán copias impresas si es necesario.) Además de texto, gráficos a color y demás características de un libro impreso, la versión de Web ofrece animaciones, videos y vínculos con otros sitios Web pertinentes. El capítulo puede usarse directamente en la Web o imprimirse para estudiarse con más calma. Recomendamos a quienes adopten este libro aprovechar este sitio Web y proporcionarnos conocimientos colectivos que mejoren tanto su contenido como su presentación.

Organización

El cambio más importante respecto a la primera edición en cuanto a la organización es la integración de la bioquímica, la química orgánica y las aplicaciones de la química con los principios y conceptos que son la esencia de un curso de química general.

El capítulo 1, "La naturaleza de la química", es un panorama general de la ciencia, sus métodos y los científicos, que utiliza como ejemplo los aspectos químicos del agujero en la capa de ozono y los recientes galardonados con el premio Nobel que descubrieron gran parte de esos aspectos. El capítulo también introduce en forma cualitativa la teoría cinético-molecular y describe las mezclas, compuestos, elementos y procesos de separación y purificación. El capítulo 2, "Elementos y átomos", se ocupa de la teoría atómica, la estructura atómica y el peso atómico, el mol, y una breve introducción a la tabla periódica. "Compuestos químicos" (Capítulo 3) describe las propiedades y nomenclatura de los compuestos moleculares y iónicos; presenta los carbohidratos, grasas y aceites; y repasa el mol. "Reacciones químicas" (Capítulo 4) introduce las ecuaciones químicas y las categorías de reacciones químicas, proporcionando una base sólida de química descriptiva sobre la que pueden apoyarse los capítulos subsecuentes. En el capítulo 5, "Relaciones entre las cantidades de reactivos y de productos", se aplica la estequiometría a las reacciones entre sustancias puras y en solución.

Los siguientes dos capítulos comienzan a desarrollar los principios en que se basa la reactividad química. Hemos dividido la termodinámica de la termoquímica, tratando la energía, la entalpía, la calorimetría y los combustibles en el capítulo 6, "Principios de reactividad I: transferencia de energía y reacciones químicas". La entropía y

la energía libre de Gibbs se tratan en el capítulo 7, "Principios de reactividad II: direccionalidad de las reacciones químicas", que bien podría estudiarse en el segundo semestre, mucho tiempo después del capítulo 6. El capítulo 7 también aplica ideas de la termodinámica a los recursos de energía (libre), el ahorro de energía (libre), el acoplamiento de reacciones y el metabolismo y los aspectos energéticos de la bioquímica.

Los siguientes tres capítulos, "Configuraciones electrónicas, periodicidad y propiedades de los elementos" (Capítulo 8), "Enlaces covalentes" (Capítulo 9) y "Estructuras moleculares" (Capítulo 10) explican la estructura electrónica de los átomos, los enlaces químicos, la estructura molecular incluidos orbitales híbridos, isomería y las consecuencias de las interacciones no covalentes entre las moléculas. Las ideas aquí desarrolladas se aplican a la espectroscopia de los átomos y moléculas (y también MRI), la química descriptiva de los elementos de la segunda fila de la tabla periódica, los fármacos quirales y la estructura del DNA. El capítulo 11, "Energía, compuestos orgánicos y polímeros" continúa la aplicación de los conceptos de enlaces y estructura a los combustibles fósiles, alcoholes, ácidos carboxílicos, polímeros orgánicos, plásticos y su reciclaje, y proteínas.

El capítulo 12, "Principios de reactividad II: cinética química", y el capítulo 13, "Principios de reactividad IV: equilibrio químico", desarrollan más ampliamente los principios fundamentales de la reactividad química y los aplican a los catalizadores biológicos e industriales, a sistemas ambientales como el ozono estratosférico en los que la catálisis es importante, y al control de reacciones químicas para obtener las sustancias deseadas. "Los gases y la atmósfera" (Capítulo 14) y "Estado líquido, estado sólido y materiales modernos" (Capítulo 15) se ocupan de los tres principales estados de la materia y de los cambios entre ellos. Los conceptos desarrollados en el capítulo 14 se aplican a la obtención de sustancias químicas de la atmósfera, las reacciones en fase gaseosa en el entorno, y la contaminación del aire. En el capítulo 15 los semiconductores, superconductores y materiales cerámicos ejemplifican la importancia de la ciencia de los materiales y su relación con la química.

Los siguientes tres capítulos se dedican primordialmente a la química en soluciones acuosas. El capítulo 16, "El agua y la química de las soluciones", explica las bases de la solubilidad y las aplica al agua dura, la contaminación del agua y la purificación del agua. El capítulo 17, "La importancia de los ácidos y bases", describe equilibrios acuosos en los que intervienen ácidos y bases, y aplica estas ideas a las sustancias químicas caseras y a la lluvia ácida. El capítulo 18, "Electroquímica y sus aplicaciones", hace lo que indica su título: destaca las múltiples aplicaciones prácticas de las celdas voltaicas y de la electrólisis.

La "Química nuclear" es el tema del capítulo 19, y aparece constantemente en las noticias. El capítulo 20, "The Chemical World", es un conjunto innovador, basado en la Web, de tres módulos: Los metales en la sociedad moderna; el entorno atmosférico; y estructura bioquímica y función. Cualquiera de ellos ofrece una experiencia excitante para los estudiantes de un primer año universitario, pues aplica muchos de los principios, conceptos, modelos y hechos que se aprendieron en capítulos anteriores.

Lo nuevo de esta edición

Ya mencionamos muchas de las características del libro para ilustrar cómo hemos implementado nuestra filosofía. Las características nuevas en esta edición son

- Fotografía y pregunta de inicio de capítulo vinculadas con el problema sinóptico del final del capítulo
- Ilustraciones generadas por computadora que relacionan la nanoescala de los átomos, moléculas y iones, la macroescala del laboratorio y las fórmulas y ecuaciones simbólicas de la química

- Ejercicios conceptuales, indicados por el símbolo ⭘
- Conexiones entre conceptos y aplicaciones relacionados, indicados por el símbolo ⇇
- Problema sinóptico al final de cada capítulo para consolidar y reforzar los conceptos
- Problemas de desafío conceptual al final de cada capítulo que requieren un razonamiento intenso y que son apropiados para el trabajo en equipo
- Problemas de fin de capítulo ampliados y revisados, que incluyen una nueva sección: Aplicación de conceptos
- Lista de términos fundamentales al final de cada capítulo
- Glosario completo de términos fundamentales al final del libro
- Un gran número de ejemplos de resolución de problemas con respuestas, explicaciones y preguntas de práctica de resolución de problemas, estructurados para evitar la resolución por receta
- Un sitio Web basado en aplicaciones (*véase www.Saunderscolle.com*).

Material integrado

La integración de la química orgánica, bioquímica, química ambiental y aplicaciones incluye

- Introducción a la química orgánica, grasas, carbohidratos y elementos indispensables en la dieta (Capítulo 3)
- Patrones de reacciones químicas relacionados con aplicaciones ambientales y productos industriales (Capítulo 4)
- Estequiometría aplicada a procesos químicos industriales (Capítulo 5)
- Energía de enlace relacionada con el uso de combustibles fósiles e hidrógeno (Capítulo 6)
- Energía libre de Gibbs en relación con las reservas de combustibles y la transferencia de energía en los sistemas biológicos: ADP/ATP, fotosíntesis (Capítulo 7)
- Aplicación de la resonancia magnética nuclear a la obtención de imágenes médicas por resonancia magnética (MRI) (Capítulo 8)
- Isomería en hidrocarburos; compuestos de coordinación y la vida (Capítulo 9)
- Moléculas orgánicas y biomoléculas como ejemplos de estructura molecular, y la determinación de su estructura empleando espectroscopia al uv-visible e infrarrojo (Capítulos 9 y 10)
- Generalidades de la estructura y función del DNA, con estructura molecular y fuerzas no covalentes (Capítulo 10)
- Refinación del petróleo, química orgánica adicional, y polímeros (Capítulo 11)
- Enzimas y enrarecimiento del ozono estratosférico, con cinética (Capítulo 12)
- Aplicaciones de los principios del equilibrio a procesos geológicos y atmosféricos (Capítulo 13)
- Química atmosférica y contaminación del aire, con gases (Capítulo 14)
- Materiales cerámicos y compuestos, con estado sólido (Capítulo 15)
- Química del medio ambiente acuático, con soluciones (Capítulo 16)
- Sustancias químicas caseras, con ácidos y bases (Capítulo 17)
- Baterías de vanguardia (Capítulo 18)

Características de la primera edición que se conservaron

- Párrafo introductorio que ofrece un panorama general de cada capítulo y menciona razones prácticas para estudiar el material
- Numerosos ejercicios que animan al estudiante a estudiar activamente, no sólo a leer; se dan las respuestas en un apéndice
- Un experimento de práctica química que puede hacerse en casa, en cada capítulo

- Un recuadro con el Retrato de un científico en cada capítulo para mostrar el lado humano de la ciencia y de los científicos
- Un recuadro de La Química en las noticias en cada capítulo para relacionar la química que se está estudiando con las noticias recientes, y destacar la aplicabilidad de esta ciencia a la vida cotidiana
- Abundantes notas al margen que destacan puntos importantes y ayudan a los estudiantes a sortear posibles escollos
- Una sección para concluir al final de cada capítulo que enumera los puntos importantes que el estudiante deberá haber dominado, vinculándolos con las secciones del capítulo
- Numerosas preguntas para repasar y meditar (algunas ilustradas con fotografías o dibujos de nanoescala) al final de cada capítulo, con respuestas a las preguntas numeradas en negritas en un apéndice
- Apéndices sobre resolución de problemas, operaciones matemáticas, unidades y factores de conversión, constantes físicas, nomenclatura constantes de ionización de ácidos y bases, constantes de producto de solubilidad, potenciales de reducción, datos de termodinámica, respuestas a las prácticas de resolución de problemas y ejercicios, y respuestas a preguntas de fin de capítulo.

El proyecto *New Traditions*

La filosofía y enfoque adoptados en este libro y muchas de las aplicaciones específicas de esa filosofía son congruentes con los del proyecto de plan de estudios sistémico *Establishing New Traditions: Revitalizing the Curriculum*, y este libro será un excelente recurso para quienes adopten y adapten el enfoque *New Traditions*. El proyecto *New Traditions* está financiado por la *National Science Foundation, Directorate For Education and Human Resources, Division of Undergraduate Education*, subvención DUE-9455928.

RESUMEN DE CONTENIDO

Disponible en inglés en la World Wide Web en http://www.saunderscollege.com. Este capítulo sirve como experiencia excitante que integra y coordina conceptos de química aprendidos en otras disciplinas para ofrecer a los estudiantes un panorama realista de la amplia aplicabilidad e importancia de la química.

Si desea información más detallada véase la pág. xiii del prefacio.

Ion Na^+
Ion Cl^-
Molécula de H_2O

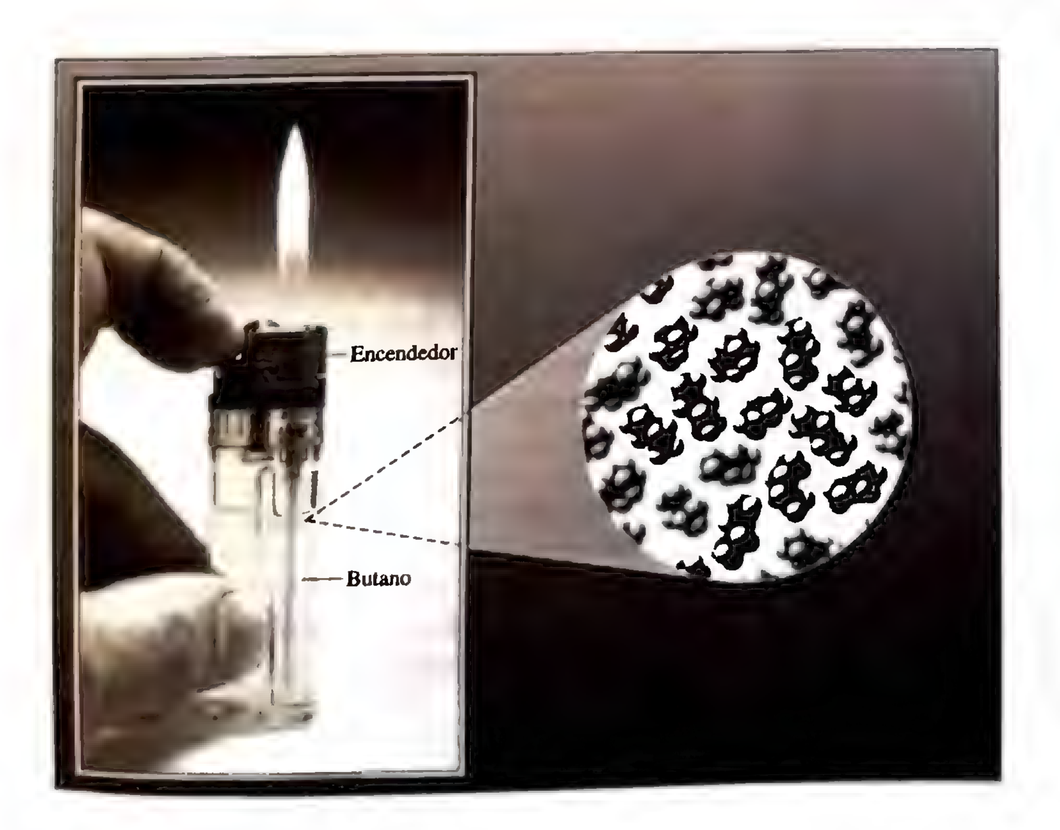
C O N T E N I D O

5 RELACIONES ENTRE LAS CANTIDADES DE REACTIVOS Y DE PRODUCTOS *179*

6 PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD I: TRANSFERENCIA DE ENERGÍA Y REACCIONES QUÍMICAS *219*

7 PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD II: DIRECCIONALIDAD DE LAS REACCIONES QUÍMICAS *268*

8 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS, PERIODICIDAD Y PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS *302*



9 ENLACES COVALENTES *353*

10 ESTRUCTURAS MOLECULARES *397*

11 ENERGÍA, COMPUESTOS ORGÁNICOS Y POLÍMEROS *449*

12 PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD III: CINÉTICA QUÍMICA *511*

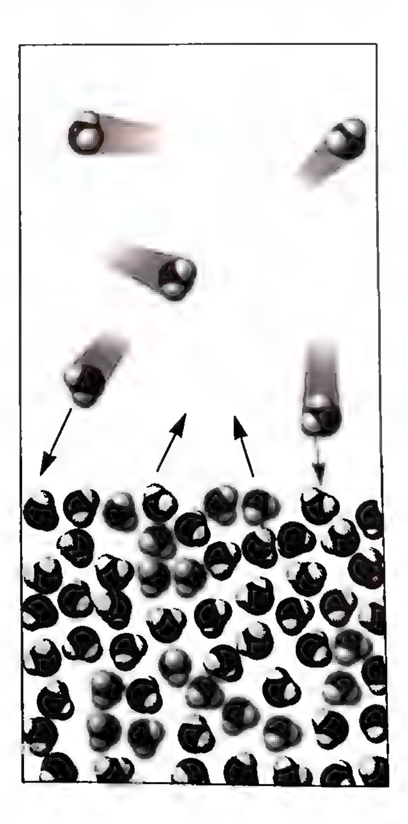
13 PRINCIPIOS DE REACTIVIDAD IV: EQUILIBRIO QUÍMICO *566*

14 LOS GASES Y LA ATMÓSFERA *609*

15 ESTADO LÍQUIDO, ESTADO SÓLIDO Y MATERIALES MODERNOS *660*

16 EL AGUA Y LA QUÍMICA DE LAS SOLUCIONES *713*

17 LA IMPORTANCIA DE LOS ÁCIDOS Y LAS BASES *765*



18 ELECTROQUÍMICA Y SUS APLICACIONES *818*

19 QUÍMICA NUCLEAR *868*

20 *The Chemical World*

- Los metales en la sociedad moderna
- El entorno atmosférico
- Estructura bioquímica y función

Disponible en inglés en la World Wide Web en http://www.saunderscollege.com. Este capítulo sirve como experiencia excitante que integra y coordina conceptos de química aprendidos en otras disciplinas para ofrecer a los estudiantes un panorama realista de la amplia aplicabilidad e importancia de la química.

Si desea información más detallada, véase la pág. xiii del prefacio.

APÉNDICES

GLOSARIO *G-1*

ÍNDICE *I-1*

CONTENIDO DE LAS SECCIONES ESPECIALES

La química en las noticias

Práctica química

Retrato de un científico

INTEGRACIÓN DE LA QUÍMICA ORGÁNICA, BIOQUÍMICA Y QUÍMICA AMBIENTAL

Página	Componente
15	La sacarosa como ejemplo de compuesto químico y su descomposición como un ejemplo de reacción química.
80	Definición de compuestos orgánicos y su uso para ilustrar las moléculas.
84	Nombres de los hidrocarburos.
87	Alcanos y sus isómeros; descripción del grupo funcional, fórmulas condensadas y estructurales.
105	Elementos importantes en bioquímica.
107	Carbohidratos y grasas, composición de Olestra.
114	Ejemplo: Masa molar del aspartame.
118	Ejemplo: Fórmula del alcohol isopropílico.
121	Problema sinóptico: Fórmula molecular del ibuprofeno a partir de su composición porcentual.
137	Ecuaciones para la combustión del alcohol.
154	Definición de ácido orgánico.
167	Reducción de los clorofluorocarbonos.
185	Ejemplo: Estequiometría del metabolismo de la glucosa.
187	Ejemplo: Estequiometría de la síntesis de la aspirina.
190	Vinagre + polvo de hornear.
192	Ejemplo: Síntesis del ácido acético y rendimiento porcentual.
195	Análisis de la combustión de los compuestos orgánicos para determinar la fórmula química de MTBE.
245	Ejemplo: Entalpía de la combustión del metano.
250	Ejemplo: Entalpía de la síntesis del etileno.
255	Ejemplo: Entalpía de la combustión del benceno; hidrocarburos como combustible.
276	Compuestos orgánicos que ilustran la entropía.
287	Energía libre en los sistemas biológicos.
331	Resonancia Magnética Nuclear (NMR), Imágenes por Resonancia Magnética (MRI), compuestos orgánicos y los sistemas vivos.
359	Enlaces sencillos en hidrocarburos, modelos moleculares.
365	Enlaces múltiples en hidrocarburos.
372	Isomerismo *cis-trans* y diferencias en las propiedades.
377	Compuestos aromáticos.
385	Compuestos orgánicos como ligandos.
390	Enlaces covalentes coordinados en biomoléculas.
391	Problema sinóptico: Síntesis de la aspirina y grupos funcionales.
398	Moléculas orgánicas y biológicas como ejemplos de modelado molecular.

Página	Componente
403	Naturaleza tetraédrica del carbono en los compuestos de carbono.
408	Repulsión de pares de electrones del nivel de valencia (RPENV) del ácido láctico.
423	Moléculas orgánicas como ejemplos de fuerzas intramoleculares.
430	Quiralidad y nedicamentos quirales.
435	El color en las moléculas orgánicas.
436	Estructura del DNA y su función.
441	Problema sinóptico: Geometría molecular e hibridación en cetenos.
449	El capítulo 11 abarca los combustibles, sustancias químicas orgánicas, polímeros; incluye las proteínas y los polisacáridos.
517	Cinética y ley de velocidad del acetato de metilo.
522	Ejemplos orgánicos de reacciones elementales.
524	Perfil de energía para la conversión de *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno.
525	Cinética y visión.
537	Mecanismo de la interconversión *cis-trans* buteno.
538	Enzimas.
546	Inhibidores de proteasa.
550	Clorofluorocarbonos y la capa de ozono.
570	Equilibrio *cis-trans* buteno.
600	Problema sinóptico: Hidrógeno a partir de la gasolina.
630	Ejemplo: Combustión de octano y estequiometría de la ley de los gases.
649	Hidrocarburos como contaminantes.
695	Grafito y diamante como sólidos de red.
717	Alcoholes y solubilidades.
735	Demanda bioquímica de oxígeno y contaminación del agua.
769	Ácidos y bases orgánicos.
781	Ejemplo: K_a del ácido propanoico, una ácido débil.
796	Amortiguadores de sangre.
801	Antiácidos.
802	La aspirina y la digestión.
805	Detergentes y limpiadores domésticos.
811	Problema sinóptico: Propiedades ácidas del ácido láctico.
839	Electroquímica de una amalgama dental.
894	Efectos fisiológicos de la radiación nuclear.
897	Conteo de la exposición a la radiación.
899	Aplicaciones bioquímicas de los rastreadores radiactivos.

CAPÍTULO

1

La naturaleza de la química

Estas bolsas de aire para automóvil ilustran no sólo los usos de la química sino también la consideración de riesgos y beneficios. En un accidente, el nitrógeno gaseoso que se produce por un cambio químico infla las bolsas, y hay pruebas suficientes de que la bolsa de aire del lado del conductor salva vidas. Sin embargo, hay ciertas dudas acerca de la bolsa del lado del pasajero, porque las lesiones y hasta la muerte de algunos bebés se han atribuido a ella. *(Saab USA, Inc.)*

¿Por qué estudiar química? Es probable que cada persona tenga una respuesta diferente. El tema en sí fascina a algunos individuos, pero muchos asisten a un curso universitario tan sólo porque alguien decidió que ello sería útil como parte de los conocimientos generales para una carrera dada. Pero, ¿por qué habría de ser tan útil? La química es fundamental para entender la biología, la geología, la ciencia de los materiales, la medicina, muchas ramas de la ingeniería, y otras ciencias. Además, la química desempeña un papel importante en nuestra economía, pues las sustancias químicas afectan nuestra vida diaria de diversas maneras. Además, un curso universitario de química puede ayudarnos a entender cómo ve el mundo un científico y cómo resuelve problemas. Los conocimientos y habilidades que se adquieren en un curso semejante son de provecho en muchas trayectorias profesionales y nos ayudan a convertirnos en ciudadanos mejor informados en un mundo que cada vez se vuelve más complejo en el aspecto tecnológico, y también más interesante. Por ello, para iniciar nuestro estudio de la química, este capítulo analiza algunas de las ideas fundamentales empleadas por los químicos profesionales, y también presenta el problema que ellos, y de hecho todos los ciudadanos, enfrentan casi a diario: sopesar los beneficios de un descubrimiento o un proceder contra los riesgos que representa para los individuos y para la sociedad.

1.1 LA CIENCIA Y LA CAPA DE OZONO

En octubre de 1995 se informó que los doctores Paul Crutzen, Mario Molina y F. Sherwood Rowland habían recibido el premio Nobel de Química (Figura 1.1). Su historia, y su descubrimiento de los efectos de algunos contaminantes sobre la capa de ozono de la Tierra, ilustran la forma de cómo se hace ciencia.

Paul Crutzen trabaja ahora en el Instituto de Química Max Planck de Maguncia, Alemania, pero es nativo de Amsterdam, Países Bajos. Sus estudios iniciales fueron interrumpidos por la Segunda Guerra Mundial, pero finalmente obtuvo el grado de ingeniero en construcción y se mudó a Suecia. Ahí, solicitó empleo como programador de computadoras en el departamento de meteorología de la Universidad de Estocolmo —a pesar de carecer de experiencia en ambos campos— y pronto empezó a utilizar computadoras para crear modelos meteorológicos. Comenzó a aprender meteorología y, dado que la atmósfera es una "sopa" de sustancias químicas, él mismo aprendió química. Un colega comentó que Crutzen "era un estudiante muy trabajador y concentrado en lo que hacía". Crutzen encontró fascinante el papel que el ozono, una forma alotrópica del oxígeno, desempeña en la estratosfera. Aunque supuso que la química de este gas se conocía a fondo, no era así, y su primer estudio tuvo que ver

Modelar el comportamiento de los sistemas naturales es importante en las ciencias físicas, biológicas y sociales. Crutzen modeló sistemas meteorológicos. Los químicos crean modelos de moléculas y de sólidos, líquidos y gases. Tales modelos son un tema importante en este libro.

(a)

(b)

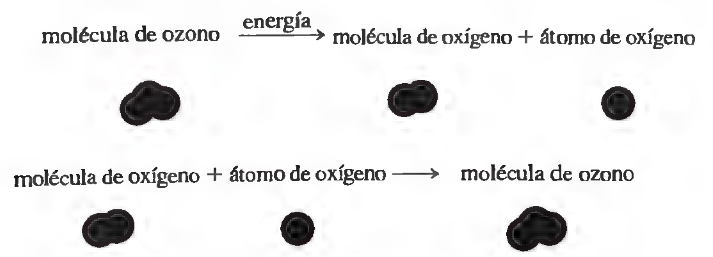
Figura 1.1 Galardonados con el premio Nobel de Química en 1995. Paul Crutzen (a), Mario Molina (b; izquierda) y F. Sherwood Rowland (b; derecha) compartieron el premio por sus estudios de la química de la capa de ozono de la Tierra y los efectos de contaminantes como los clorofluorocarbonos sobre el ozono. *(Molina y Rowland: Bettmann Archive)*

con la interacción entre el ozono y los óxidos de nitrógeno. Cuando Crutzen publicó este estudio, otros científicos relacionados con la atmósfera de inmediato se dieron cuenta que era un trabajo importante. Crutzen ha dedicado gran parte del resto de su carrera a trabajar en el campo de la química de la atmósfera.

Como a menudo sucede en la ciencia, los trabajos de una persona se combinan de formas inesperadas con los de otros científicos. Sherwood Rowland de la University of California en Irvine se enteró de algunos estudios realizados por el científico británico James Lovelock, quien poco antes había encontrado cantidades medibles de *clorofluorocarbonos* (CFC-11 y CFC-12) en la atmósfera. Rowland sintió curiosidad, y se preguntó ¿qué suerte corrían esos compuestos? Una razón de su atractivo como productos comerciales es que se creía que eran inertes; es decir, que no interactuaban con otras sustancias para producir nuevas sustancias químicas. Si en verdad eran inertes, ¿se acumularían en la atmósfera al irse fabricando más y más CFC? ¿O producían sustancias nuevas al interactuar con los componentes de la atmósfera? Finalmente, dado que los CFC se encontraban profusamente distribuidos en la atmósfera, si había un problema, ¿éste era global?

El ozono, los óxidos de nitrógeno (que se forman por la combinación de nitrógeno y oxígeno) y los CFC (llamados clorofluorocarbonos porque contienen cloro, flúor y carbono) son sustancias que se describirán con mayor detalle en secciones posteriores de este libro.

Lo que sucedió a continuación es típico de la forma en que la ciencia funciona: realizamos experimentos para investigar nuestras ideas. Mario Molina se inició en el laboratorio de Rowland como investigador asistente después de terminar su tesis de doctorado, y Rowland le ofreció la opción de estudiar el destino de los CFC en la atmósfera. Ellos pronto constataron que en la parte baja de la atmósfera no ocurrían procesos que pudieran afectar a los CFC. Entonces, si los CFC se destruían y desaparecían de la atmósfera terrestre, el único mecanismo podía ser la descomposición por acción de la radiación ultravioleta de alta energía en los niveles medios de la estratosfera, esto es, unos 25 o 30 kilómetros por encima de la superficie terrestre. Rowland y Molina sabían que la Tierra tiene un escudo de ozono en la estratosfera. Gracias a los trabajos de Crutzen, conocían también mucho acerca de la química atmosférica del ozono. La radiación ultravioleta de alta energía procedente del Sol incide sobre las moléculas de ozono en la estratosfera y las rompe para formar moléculas de oxígeno y átomos de oxígeno, que tarde o temprano se vuelven a regenerar para formar moléculas de ozono. El resultado es que la cantidad de ozono en la estratosfera se mantiene más o menos constante.



Los átomos y moléculas son tan fundamentales en la química que es casi imposible escribir sobre esta ciencia sin referirse a ellos. En la imagen de la izquierda cada esfera representa un átomo, y las esferas que se tocan están conectadas para formar una molécula. En los capítulos 2 y 3 se explica la naturaleza de estas diminutas partículas de materia.

Este importante proceso es la razón por la que la radiación ultravioleta de muy alta energía no llega a la superficie de la Tierra. La energía que podría dañar severamente a las plantas y animales vivos se bloquea porque se invierte en la ruptura de moléculas de ozono. Rowland y Molina razonaron que los CFC sólo podrían destruirse si lograban elevarse más allá del escudo de ozono y que, por ello, los CFC podrían existir durante mucho tiempo en la atmósfera inferior. En la década de 1970 se producían cerca de 700,000 toneladas métricas de CFC al año, así que los niveles de CFC en la atmósfera podrían alcanzar valores en verdad muy altos.

Pero, ¿y si los CFC se elevaban, por los procesos de mezcla normales de la atmósfera, por encima de la capa de ozono hasta una altura en la que podían ser bombardeados por radiación de alta energía? Lo que Rowland y Molina averiguaron a continuación desencadenó una serie de sucesos de importancia mundial. Sus experimentos pronto demostraron que los átomos de cloro liberados por la destrucción de los CFC en la estratosfera podían interactuar con el ozono y perturbar el delicado equilibrio entre la formación de ozono y su destrucción, favoreciendo ésta. El resultado sería un agotamiento sustancial del escudo estratosférico de ozono.

Sus experimentos posteriores, y los realizados por muchos otros científicos, llevaron a muchos de ellos a la conclusión de que podía haber un problema en potencia. Las pruebas fueron suficientes como para convencer de ello a los fabricantes, quienes alrededor de 1977 comenzaron a dejar de usar los CFC como propulsores en las latas aspersoras de pintura y de desodorantes. Por otra parte, todavía no se habían hecho observaciones de las condiciones reales de la atmósfera, las cuales se iniciaron en 1985. Primero Joseph Farman del Estudio Británico de la Antártida, y luego Susan Solomon, directora de la Expedición Nacional de Ozono a la Antártida, encontraron indicios de que la capa de ozono sobre la Antártida estaba enrarecida.

El problema de los CFC no desaparece porque todavía se siguen usando miles de toneladas de CFC en refrigeradores y acondicionadores de aire en todo el mundo. ¿Cómo pueden destruirse éstos sin peligro al irse sustituyendo por alternativas que no dañen el entorno? Hace poco el profesor Robert Crabtree y el estudiante de posgrado Juan Burdeniuc de la Universidad de Yale anunciaron un proceso químico muy sencillo. Ellos utilizan una sustancia natural en un proceso que se describe con mayor detalle en La Química en las noticias: Disposición de los CFC empleando reacciones redox, en el capítulo 4.

En 1987, 43 naciones, bajo los auspicios del Programa Ambiental de las Naciones Unidas, acordaron en Montreal, Canadá, reducir en un 50% la producción de CFC para fines del siglo XX. En 1990, al acumularse pruebas de una rápida pérdida de ozono, 93 naciones acordaron suspender totalmente la producción de CFC para el año 2000. En 1994, 134 naciones acordaron ajustarse a este plan, que ahora se conoce como Protocolo de Montreal.

En el momento de escribirse este libro, según Rowland y Molina "el mundo va en buen camino de efectuar la transición hacia una economía libre de CFC, aunque todavía no a una atmósfera libre de CFC". No obstante, hay indicios experimentales de que los niveles de cloro en la atmósfera están disminuyendo. Se ha calculado que la capa de ozono comenzará a recuperarse para el año 2000 y que deberá regresar a los niveles que tenía en 1979 alrededor del 2050.

1.2 CÓMO SE HACE CIENCIA

La historia de lo que ocurre a los CFC en la atmósfera ilustra la forma en que se hace ciencia. Después de percibir un problema —que bien podría ser de importancia crucial para la sociedad humana— Rowland y Molina recabaron información experimental y revisaron los trabajos de otros científicos como Crutzen. A menudo estudios al parecer sin relación alguna efectuados en otros laboratorios arrojan algo de luz sobre el problema que se está examinando. A partir de esos estudios iniciales, Rowland y Molina desarrollaron una **hipótesis:** una explicación o predicción tentativa de observaciones experimentales. Luego, realizaron experimentos ideados para obtener resultados que podrían confirmar su hipótesis o eliminar explicaciones erróneas; es decir, probaron la aseveración. Al hacerlo, recolectaron información o datos tanto cuantitativos como cualitativos. La información **cuantitativa** casi siempre consiste en datos numéricos, como la temperatura a la que funde una sustancia química. La información **cualitativa,** en cambio, consiste en observaciones no numéricas, como el color de una sustancia o su aspecto físico. Con sus resultados iniciales, Rowland y Molina modificaron y ampliaron la hipótesis original y la probaron con nuevos experimentos. Después de realizar varios de ellos y verificar en cada paso que los resultados eran en verdad reproducibles, comenzó a emerger un patrón. En este punto, prepararon los resultados para publicarlos en la literatura química.

El problema de desafío conceptual PC-1.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

El problema de desafío conceptual PC-1.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Con frecuencia un científico logra resumir las observaciones experimentales en forma de una **ley** o conjunto general de reglas, expresiones verbales o matemáticas concisas de una relación que siempre se da en las mismas condiciones. Veremos muchas leyes en química, y basamos una buena parte de lo que hacemos en ellas porque nos ayudan a predecir lo que podría ocurrir si las circunstancias cambian.

Sin embargo, hay que tener presente que un resultado podría ser diferente de lo que se espera con base en una ley o regla general. Entonces un científico se emociona porque los experimentos que no siguen las leyes de la química son los más interesantes. Lo más importante es que sabemos que si entendemos las excepciones con toda seguridad obtendremos nuevos conocimientos.

Una vez que los científicos han realizado suficientes experimentos reproducibles como para plantear una ley, podrían formular una teoría para explicar sus observaciones. Una **teoría** es un principio unificador que explica un conjunto de hechos y las leyes que se basan en ellos. La teoría puede sugerir nuevas hipótesis. Por ejemplo,

abundan las teorías que tratan de explicar la forma en que funciona nuestra economía o nuestra sociedad. En química son ejemplos excelentes de teorías las que se han desarrollado para explicar los enlaces químicos. Es un hecho que los átomos se mantienen unidos o enlazados unos con otros, como en una molécula de ozono. Pero ¿cómo y por qué? Actualmente se emplean varias teorías en química para contestar estas preguntas, pero ¿son correctas? ¿Cuáles son sus límites? ¿Las teorías pueden mejorarse o necesitamos unas que sean totalmente nuevas? Las leyes resumen los hechos de la Naturaleza y pocas veces cambian. Las teorías son invenciones de la mente humana. Las teorías pueden cambiar, y lo hacen, cuando se descubren nuevos hechos.

Ejercicio 1.1 Cuantitativo y cualitativo

Identifique cada una de las descripciones siguientes como información cualitativa o cuantitativa.

(a) Una muestra de plomo tiene una masa de 0.123 g y funde a 327 °C.
(b) Un compuesto que contiene hierro es de color verde.
(c) Un libro de texto tiene una portada amarilla y una masa de 1.8 kilogramos.

La gente que no hace ciencia suele tener la idea de que ésta es un campo intensamente lógico. Imaginan a un químico con bata blanca que procede lógicamente de hipótesis a experimentos y de ahí a leyes y teorías, sin emociones ni flaquezas humanas. ¡Nada podría estar más lejos de la verdad! A menudo los resultados y conocimientos científicos surgen por accidente. Se requiere creatividad y discernimiento para transformar un afortunado accidente en resultados útiles y emocionantes.

La casualidad afortunada es el descubrimiento accidental de cosas que no se estaban buscando. Si desea leer un excelente relato de tales sucesos en química, véase *Serendipity* por R. M. Roberts, John Wiley, Nueva York, 1989.

1.3 EXPERIMENTOS SENCILLOS PERO REFINADOS: EXPLICACIÓN DE LA EXPLOSIÓN DEL *CHALLENGER*

Otra persona que entendía muy bien cómo funciona la ciencia fue Richard Feynman, galardonado con el premio Nobel de Física en 1965 y uno de los pensadores más originales del siglo XX. Feynman expresó que "El conocimiento científico es un conjunto de afirmaciones con grados variables de certeza; algunos muy inciertos, otros más o menos inciertos, pero ninguno *absolutamente* cierto... Ahora bien, los científicos estamos acostumbrados a esto, y damos por sentado que es totalmente congruente no estar seguro, que es posible vivir y *no* saber". Es bueno recordar este pensamiento de Feynman al leer afirmaciones acerca de nuestro entorno, de la salud, la medicina, y la nutrición.

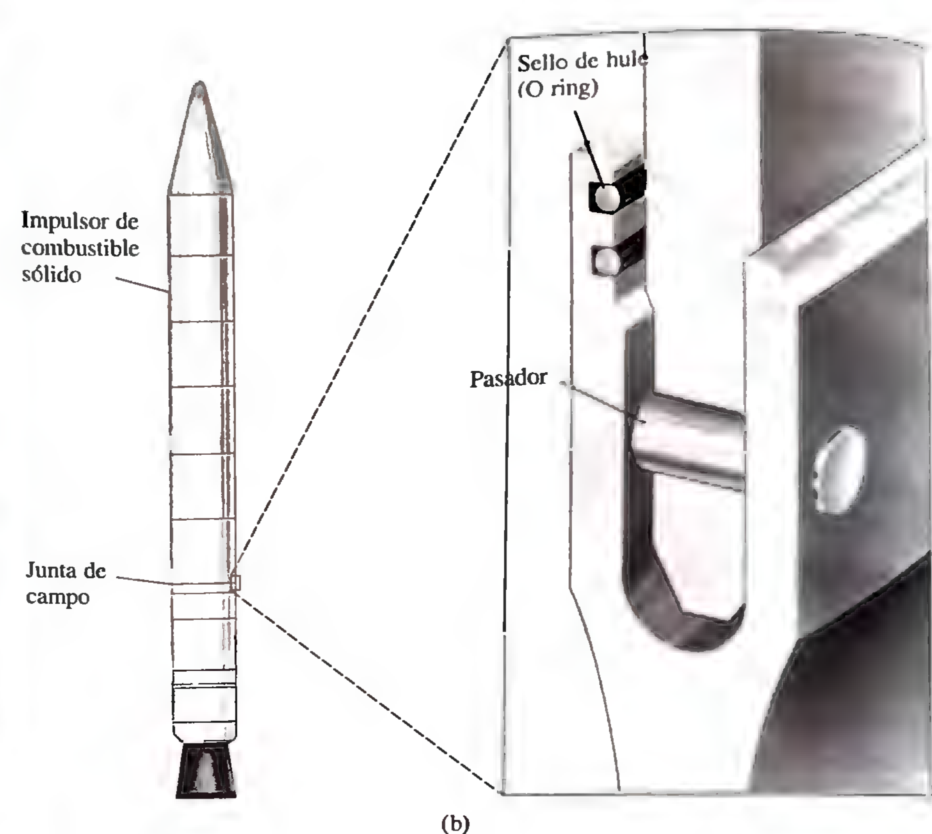
Richard Feynman dio a Estados Unidos una lección sobre cómo se hace ciencia cuando realizó un sencillo experimento para descubrir la razón de la trágica explosión del transbordador espacial *Challenger*. El *Challenger* fue lanzado el martes 28 de enero de 1986. Ese día hizo un frío inusitado en Florida; la temperatura en el momento del lanzamiento era de 29 °F. El mundo observó horrorizado cómo, después de cerca de un minuto de ascenso, el transbordador y sus cohetes estallaban en una bola de fuego, muriendo los astronautas que iban a bordo.

Los comentarios de Richard Feynman (1919-1988) y la historia de su participación en el desastre del *Challenger* se encuentran en su libro *What Do You Care What Other People Think?* (W. W. Norton and Company, Nueva York, 1988). Véase también su autobiografía *Surely You're Joking, Mr. Feynman* (W. W. Norton and Company, Nueva York, 1985), en la que habla acerca de su vida como físico y su pasión por los bongoes.

Para entender la razón de la explosión, y la importancia del experimento de Feynman, recordemos algo acerca del diseño del transbordador. El motor principal usaba como combustible hidrógeno y oxígeno líquidos, contenidos en un tanque grande sujeto al vientre de la nave (Figura 1.2a). El hidrógeno y el oxígeno se combinan para dar agua, y la energía que se libera proporciona el empuje necesario para poner en órbita al transbordador.

moléculas de hidrógeno + molécula de oxígeno ⟶ moléculas de agua (se libera energía)

(a)



(b)

Figura 1.2 El accidente del transbordador espacial *Challenger*. (a) Lanzamiento del transbordador espacial *Atlantis* el 2 de agosto de 1991. El gran tanque unido al vientre de la nave contiene hidrógeno y oxígeno, que se queman en los motores principales del vehículo orbital. Los tubos largos que están a cada lado del tanque de hidrógeno-oxígeno (sólo se ve uno aquí) son los impulsores de combustible sólido. (b) Cada cohete impulsor de combustible sólido se compone de varias secciones unidas por pernos. Las juntas entre las secciones son complejas e incluyen, entre otras cosas, anillos hechos de un caucho especial, cuya función es sellar las juntas y evitar que se fuguen gases calientes por los costados del cohete. *(a, NASA)*

Sin embargo, para lograr un empuje adicional en el momento del lanzamiento, se habían sujetado cohetes impulsores de combustible sólido a cada lado del transbordador. Dichos cohetes se fabrican en secciones, las cuales se transportan desde la fábrica hasta el Centro Espacial Kennedy, donde se unen para formar el cohete impulsor completo. Las juntas entre secciones se habían diseñado de tal forma que los gases calientes producidos al quemarse el combustible sólido no se fugaran por las paredes del cohete. Una parte del diseño para cerrar las juntas, pero sin que se perdiera totalmente la flexibilidad, requería de un sello de hule delgado hecho de un caucho especial (Figura 1.2b). Desde el principio, Feynman y otros pensaron que una posible causa de la explosión del *Challenger* era que el combustible sólido había hecho un agujero en la pared del cohete impulsor y luego otro en la pared del tanque que contenía el hidrógeno líquido, el cual entonces había hecho explosión. Pero, ¿cómo había sucedido esto?

Al lanzar el transbordador y cuando el combustible sólido comenzó a arder, las paredes del cohete se movieron un poco hacia afuera. Si este movimiento ocasionó que se abrieran las juntas entre las secciones, el combustible encendido atravesaría la junta. Sin embargo, se suponía que los anillos evitarían esto. Con base en la información proporcionada por los ingenieros que intervinieron en el diseño de los cohetes

impulsores sólidos, Feynman propuso la hipótesis de que, a causa del tiempo inusitadamente frío, los anillos de caucho no se habían expandido debidamente, y las flamas habían atravesado la junta. Para demostrar el punto, Feynman realizó un experimento dramático, pero muy sencillo.

Durante una audiencia pública, Feynman tomó una muestra del anillo de caucho, la sujetó firmemente con una pinza "C", y la metió en un vaso con agua helada (Figura 1.3). Todos pudieron observar en forma cualitativa que el caucho no recuperó de inmediato su forma original. La poca elasticidad del caucho a bajas temperaturas fue la perdición del *Challenger*. La hipótesis de Feynman se apoyó en su sencillo y refinado experimento.

No todos los experimentos son tan sencillos como el de Feynman, ni ilustran de forma tan dramática un punto. Algunos tardan días o hasta meses en completarse y requieren de instrumentos complejos y costosos. No obstante, a menudo sucede que los mejores experimentos, los que producen los resultados más útiles y convincentes, son los más sencillos.

Los anillos de los cohetes del *Challenger* eran flexibles a temperaturas ordinarias, pero menos elásticos a temperaturas más bajas. Esta propiedad de los anillos, y la propiedad química de que podían arder, determinó el destino del *Challenger*.

Figura 1.3 Un experimento sencillo. Richard Feynman muestra en forma experimental que un sello de hule, del tipo empleado en el transbordador espacial *Challenger*, cuando está frío no recupera rápidamente su forma original. *(Marilynn K. Yee/NYT Pictures)*

1.4 PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MATERIA

Coloque una media libra de azúcar (nombre químico, sacarosa) junto con media taza de agua y media taza de jarabe de maíz (una solución de glucosa) en una sartén y caliente la mezcla mientras la agita constantemente. Siga hirviendo el jarabe y observe cómo poco a poco adquiere un color pardo; una nube de vapor se desprende de la superficie burbujeante. Cuando la temperatura llegue a 140 °C, agregue un puñado de maní y una pizca de bicarbonato de sodio, y vierta rápidamente la mezcla líquida sobre un trozo de papel de aluminio (Figura 1.4). Cuando se enfríe, rompa el sólido para tener trozos pequeños y llévese uno a la boca. Acaba de preparar un dulce conocido como "palanqueta de maní", y también ha realizado un maravilloso experimento en su cocina, durante el cual ha hecho muchas de las cosas que ocupan a los químicos todos los días.

Algunas propiedades físicas
- Temperatura a la que una sustancia se funde o entra en ebullición
- Densidad
- Color
- Presión de vapor de un sólido o de un líquido
- Conductividad térmica
- Conductividad eléctrica

La **química** es el estudio de la materia y de los cambios que puede sufrir. Al preparar palanqueta de maní, observó cambios físicos y químicos y diferentes estados de la materia, realizó observaciones cualitativas y cuantitativas, e hizo mediciones. De eso es de lo que se trata la química: entender el mundo material a través de observaciones cualitativas y cuantitativas, y usar los conocimientos así adquiridos para adaptar el mundo material a nuestros propios intereses.

Sus amigos le reconocen a usted por su aspecto físico: su estatura, peso, color de los ojos y del cabello. Las sustancias químicas también pueden reconocerse por su aspecto físico. Al preparar la palanqueta de maní pudo distinguir el azúcar del agua porque sabe que aquélla consiste en pequeñas partículas blancas de un sólido, mientras que el agua es un líquido incoloro. El jarabe de maíz también es un líquido, pero su color varía entre claro y oscuro, y es mucho más espeso (se vierte con mayor lentitud) que el agua. Propiedades como éstas, que pueden observarse y medirse sin alterar la composición de una sustancia, se denominan **propiedades físicas.** Las propiedades físicas nos permiten clasificar e identificar las sustancias del mundo material.

Figura 1.4 Cómo hacer dulce de maní. Si desea más información sobre cómo preparar este dulce de maní ("palanqueta") y la química del proceso, véase "Peanut Brittle" por E. Catelli en *Chem Matters*, diciembre de 1991, página 4. *(C. D. Winters)*

Temperatura

Dos propiedades físicas muy útiles de los elementos y compuestos químicos puros son las temperaturas a las que un sólido se derrite (su **punto de fusión**) y un líquido hierve (su **punto de ebullición**). La **temperatura** es la propiedad de la materia que determina si puede haber una transferencia de energía en forma de calor de un cuerpo

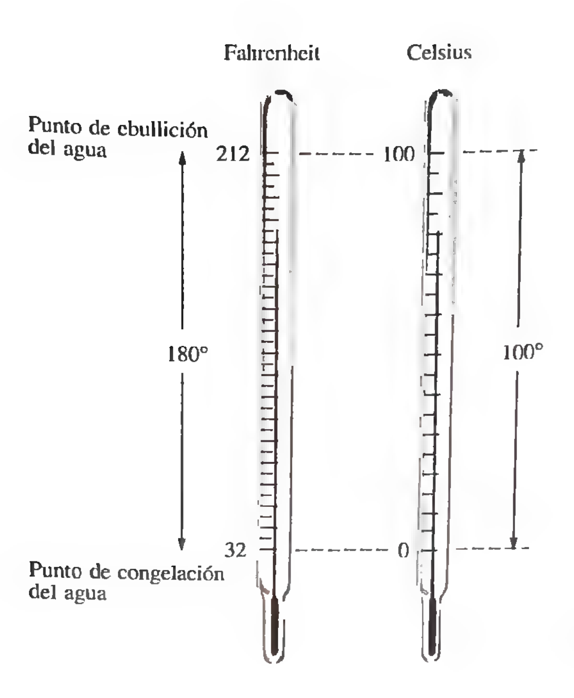


Figura 1.5 Comparación de las escalas de temperatura Fahrenheit y Celsius.

a otro, y en qué dirección se efectúa dicha transferencia: la energía se transfiere espontáneamente sólo de un objeto más caliente a otro más frío. El número que representa la temperatura de un objeto depende de la unidad escogida para la medición. (Esto es igual al hecho de que el número que representa la distancia entre dos puntos depende de la unidad de medición. La longitud de un campo de fútbol americano se puede expresar como 100 yardas o 91.4 metros, por ejemplo.)

En Estados Unidos, las temperaturas cotidianas se informan empleando la escala Fahrenheit, pero en casi todos los demás países y en la ciencia se usa la escala **Celsius.** Ambas escalas se basan en las propiedades del agua. La magnitud del grado Celsius se define asignando cero al punto de congelación del agua pura (0 °C) y 100 a su punto de ebullición (100 °C), como se ilustra en la figura 1.5. El número de unidades entre los puntos de congelación y de ebullición del agua es de 100 grados Celsius y 180 grados Fahrenheit. Si comparamos las dos unidades, el grado Celsius es casi dos veces más grande que el grado Fahrenheit; bastan cinco grados Celsius para cubrir el mismo intervalo de temperatura que nueve grados Fahrenheit, y esta relación puede servir para convertir una temperatura en una escala a una temperatura en la otra (véase el Apéndice C). Sin embargo, dado que todas las temperaturas en los estudios científicos se miden en unidades Celsius, en realidad casi no hay necesidad de efectuar conversiones entre las escalas Celsius y Fahrenheit al estudiar química.

Si queremos hablar con toda corrección, deberemos especificar que el agua hierve a los 100 °C y se congela a los 0 °C sólo cuando la presión de la atmósfera que la rodea es de 1 atmósfera estándar. Hablaremos de la presión y de su efecto sobre el punto de ebullición en la sección 15.2.

Para pensar en términos de la escala Celsius, resulta útil saber que el agua se congela a 0 °C y hierve a 100 °C, que una temperatura ambiente agradable es de unos 22 °C, que la temperatura del cuerpo es de 37 °C y que el agua más caliente en la que podemos meter la mano sin sufrir quemaduras graves es de unos 60 °C.

Ejercicio 1.2 Temperatura

(a) ¿Cuál temperatura es más alta, 37 °C u 85 °F?
(b) ¿Cuál temperatura es más baja, 20 °F o 0 °C?

Cambio físico

Los cambios en las propiedades físicas de una sustancia, los **cambios físicos,** son de interés en química. La misma sustancia está presente antes y después de un cambio físico, aunque el estado físico de la sustancia o el tamaño y forma general de sus fragmentos haya cambiado. Un ejemplo es la fusión de un sólido (Figura 1.6), y la temperatura a la que esto ocurre a menudo es tan característica que puede servir para identificar la sustancia. Por ejemplo, el estaño y el plomo se parecen en cuanto a su aspecto externo, pero el estaño se derrite a 231.8 °C mientras que el plomo se funde a una temperatura casi 100 grados Celsius más alta (327.5 °C).

Figura 1.6 Cambio físico. Cuando el hielo se derrite, cambia —físicamente— de un sólido a un líquido. La sustancia sigue siendo agua. *(C. D. Winters)*

Ejercicio 1.3 Propiedades y cambios físicos

(a) Identifique la propiedad o cambio(s) físico(s) en cada una de las siguientes afirmaciones:

(i) El compuesto químico azuleno, de color azul, se derrite a 99 °C.

(ii) Los cristales incoloros de la sal son cúbicos.

(b) El punto de ebullición de una sustancia es de 15 °C. Si sostenemos una muestra de la sustancia en la mano, ¿hervirá?

1.5 ESTADOS DE LA MATERIA Y UN MODELO PARA EXPLICARLOS

Una propiedad de la materia que es fácil de observar y muy útil es su estado físico. ¿Se trata de un sólido, líquido o gas? Un **sólido** puede reconocerse porque tiene una forma rígida y un volumen fijo que cambia muy poco a medida que la temperatura y la presión cambian (Figura 1.7). Al igual que un sólido, un **líquido** tiene un volumen fijo, pero el líquido es fluido: adopta la forma de su recipiente y no tiene una forma propia definida. Los **gases** también son fluidos, pero se expanden hasta llenar cualquier recipiente que ocupen, y su volumen varía considerablemente con la temperatura y la presión. Si comparamos la mayor parte de las sustancias en las mismas condiciones, el volumen del sólido es un poco menor que el volumen de la misma masa de líquido, pero el volumen de la misma masa de gas es mucho, mucho mayor. A medida que se eleva la temperatura, casi todos los sólidos se funden para formar líquidos; tarde o temprano, si la temperatura se eleva lo suficiente, la mayor parte de los líquidos hierven para formar gases.

Figura 1.7 Un cristal de cuarzo, ejemplo de una sustancia en el estado sólido. *(C. D. Winters)*

Todas las propiedades físicas que acabamos de describir pueden observarse con nuestros sentidos sin ayuda, y se refieren a muestras de materia lo bastante grandes como para verse, medirse y manejarse. Tales muestras son macroscópicas; su tamaño las coloca en la **macroescala.** En contraste, las muestras de materia tan pequeñas que tienen que verse el microscopio están en la **microescala** de la materia. Los virus y bacterias, por ejemplo, son materia en la microescala. Sin embargo, la materia que en verdad interesa a los químicos está en la **nanoescala.** El término proviene del prefijo "nano", que indica algo que es mil millones de veces más pequeño que otra cosa. Por ejemplo, una línea mil millones (10^9) veces más corta que 1 metro mide 1 *nanó*metro (1×10^{-9} m) de longitud. Los tamaños de los átomos y las moléculas los colocan en la nanoescala. Una idea fundamental de la química es que la materia es como es gracias a la naturaleza de sus partes, y éstas son muy, muy pequeñas. Por tanto, necesitamos usar la imaginación para descubrir teorías útiles que relacionen el comportamiento de esos diminutos componentes en la nanoescala con el comportamiento observado de las sustancias químicas en la macroescala. La química nos permite "ver" en las cosas que nos rodean una estructura en nanoescala que no puede verse con nuestros ojos.

El uso de 10^9 para representar 1,000,000,000 (mil millones) se denomina notación científica y se explica en el apéndice B.2.

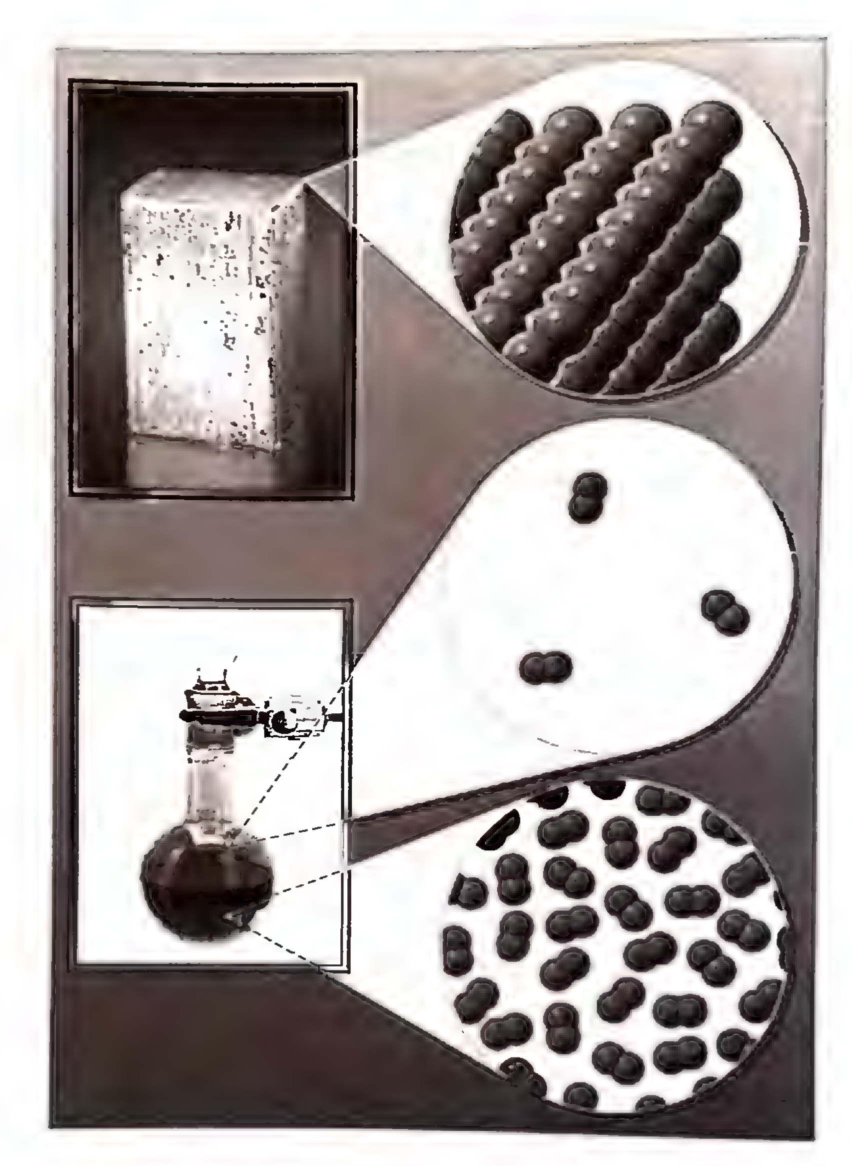


Figura 1.8 Representación en nanoescala de los tres estados de la materia. En el bloque sólido de hierro (*arriba*), las partículas están muy juntas y casi totalmente restringidas a permanecer en lugares específicos. En el bromo líquido del matraz (*abajo*), las partículas siguen estando más o menos juntas e interactúan unas con otras. Hay más movimiento de las partículas que en la fase sólida, aunque las partículas sólo logran viajar distancias muy cortas antes de chocar con otras. En el bromo gaseoso que está arriba del líquido, las moléculas de bromo se mueven rápidamente, recorriendo distancias mucho mayores que el tamaño de las partículas mismas, antes de chocar con otras. Casi no hay interacción entre las partículas en la fase gaseosa. *(C. D. Winters)*

Teoría cinético molecular

Un ejemplo de teoría que explica la materia en la nanoescala es la **teoría cinético molecular** de la materia. Según esta teoría, toda la materia consiste en partículas extremadamente pequeñas que están en constante movimiento. En un sólido esas partículas están muy juntas y en una formación regular como se aprecia en la figura 1.8a. Estas partículas vibran alrededor de sus posiciones promedio, pero casi nunca una partícula de un sólido logra escurrirse entre sus vecinos inmediatos para entrar en contacto con un nuevo grupo de partículas. Puesto que las partículas están tan juntas y en una formación tan regular, un sólido es rígido, su volumen es fijo y el volumen de una masa dada es pequeño. La forma externa de un sólido a menudo refleja el acomodo interno de sus partículas. Esta relación entre la estructura observable del sólido y el acomodo de las partículas de las que está hecha es una razón por la que los científicos desde hace mucho se han sentido fascinados por las formas de los cristales y minerales.

La teoría cinético molecular de la materia también puede interpretar las propiedades de los líquidos y los gases, como se muestra en la figura 1.8b. Los líquidos y gases son fluidos porque los átomos o moléculas están dispuestos de forma más aleatoria que en los sólidos; no están confinados a posiciones específicas sino que pueden moverse entre los demás. Puesto que las partículas están un poco más separadas en un líquido que en el sólido correspondiente, el volumen es un poco mayor. Ninguna partícula llega muy lejos sin toparse con otra; las partículas de un líquido interactúan unas con otras constantemente. En un gas las partículas están muy lejanas unas de otras y se mueven a gran velocidad. (En aire a temperatura ambiente, por ejemplo, una molécula representativa se mueve a más de 1000 millas por hora.) Una partícula choca con otra con cierta frecuencia, pero casi todo el tiempo es independiente de las demás. Las partículas vuelan en todas direcciones para llenar cualquier recipiente en el que se les confine; por ello, los gases no tienen forma ni volumen fijos.

Además, la teoría cinético molecular incluye el concepto de que cuanto más alta es la temperatura, más activas son las partículas. Un sólido se funde cuando su temperatura se eleva hasta el punto en que las partículas vibran con la suficiente rapidez y a la distancia suficiente como para quitarse mutuamente del camino y salir de sus posiciones que estaban a intervalos regulares. La sustancia se convierte en un líquido porque las partículas se están comportando ahora como en un líquido. Si la temperatura sube aún más, las partículas se mueven cada vez con mayor rapidez hasta que por fin pueden escapar de las "garras" de sus compañeras y se vuelven independientes; la sustancia se convierte en un gas. Un aumento en la temperatura corresponde a un aumento en la rapidez de los movimientos de los átomos y moléculas. Ésta es una regla general que resulta útil en muchas explicaciones futuras de la química.

El problema de desafío conceptual PC-1.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejercicio 1.4 **Teoría cinético molecular**

Un cubo de hielo que se deja al sol se derrite lentamente, y el agua líquida finalmente se evapora. ¿Se trata de cambios físicos o químicos? Descríbalos en términos de la teoría cinético molecular.

1.6 SUSTANCIAS, MEZCLAS Y SEPARACIONES

Una **sustancia** es materia de un tipo específico. Cada sustancia tiene un conjunto bien definido de propiedades características que son diferentes de las propiedades de cualquier otra sustancia. La sustancia también tiene la misma composición —los mismos componentes en las mismas proporciones— que cualquier otra muestra de esa sustancia (Figura 1.9).

La mayor parte de las muestras de materia naturales constan de dos o más sustancias; es decir, son mezclas. La palanqueta de maní obviamente es una mezcla, porque salta a la vista que los maníes son diferentes del material que los rodea. Una mezcla en la que puede verse la textura desigual del material se denomina mezcla **heterogénea.** Algunas mezclas heterogéneas parecen a primera vista totalmente uniformes, pero si se examinan más de cerca se comprueba que no es así. Por ejemplo, la sangre parece tener una textura uniforme a simple vista, pero una amplificación revela la presencia de partículas en el seno del líquido (Figura 1.10a). En una mezcla heterogénea las propiedades en una región son distintas de las propiedades en otra región.

Una mezcla **homogénea,** o **solución,** es totalmente uniforme en el nivel macroscópico y consta de dos o más sustancias que están en el mismo estado (Figura 1.10b). Ninguna amplificación óptica revelará que una solución tenga propiedades en una región diferentes de las propiedades en otra, porque en una solución sólo hay heterogeneidad en la nanoescala, donde los átomos o moléculas individuales son demasia-

(Este texto continúa en la página 13)

Figura 1.9 **Algunos ejemplos de sustancias puras:** bromo, cobre y silicio sobre una lámina de aluminio. *(C. D. Winters)*

PRÁCTICA QUÍMICA

Sólidos cristalinos

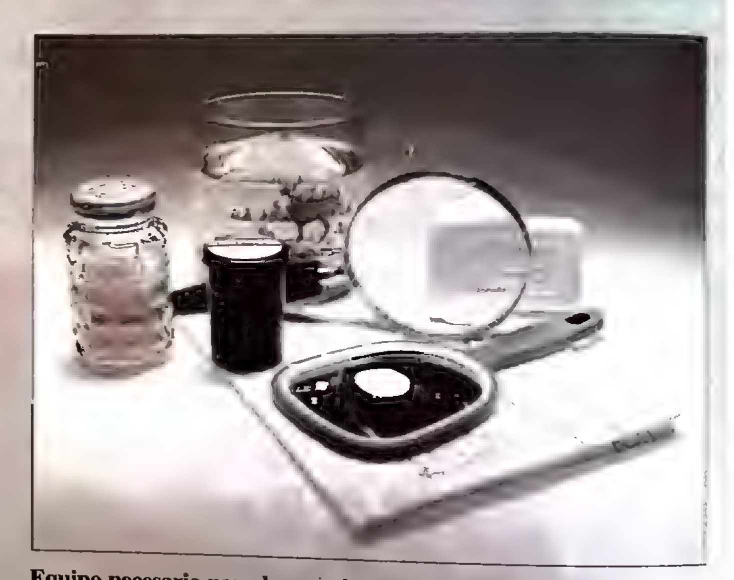
Este experimento le permitirá observar las propiedades de cristales de sal de mesa ordinaria. También podrían incluirse otros sólidos. Necesitamos

- un poco de sal; deberá ser suficiente con una o dos porciones como las que dan los negocios de comida rápida
- una pequeña cantidad de agua
- un recipiente pequeño, como en el que viene un rollo de película fotográfica, un vaso para medicina o un vaso de plástico
- un espejo, o algo que tenga una superficie plana y lisa que pueda limpiarse con agua
- una toalla o pañuelo desechable y un poco de jabón o detergente
- una lupa

Coloque unas dos terceras partes de la sal en el fondo del recipiente y cúbrala apenas con agua. Mueva el recipiente en círculos durante un minuto, y luego déjelo reposar durante cinco minutos. Repita el agitado cada cinco minutos durante media hora. Si toda la sal se disuelve en el agua, agregue más sal. Deje reposar la mezcla al menos cinco minutos de modo que toda la sal sólida caiga al fondo del recipiente.

Mientras la sal se disuelve, lave el espejo con jabón, séquelo con la toalla y deje que la humedad se evapore por completo. Coloque el espejo en una superficie horizontal en un lugar en el que pueda permanecer sin perturbación durante varias horas. Con cuidado, vierta un poco de agua salada sobre el espejo. Deje reposar el líquido y obsérvelo cada 15 minutos durante varias horas; luego déjelo reposar toda la noche. Si hay cristales, obsérvelos detenidamente. ¿Qué forma tienen? ¿Se forman cristales diferentes a partir de la misma solución? Compare sus cristales con los que otros estudiantes hayan "sembrado".

Puede repetir el experimento con otros sólidos. (Azúcar, sal de Epsom, bicarbonato de sodio, café instantáneo y otras sustancias que se disuelven en agua y que pueden formar cristales al evaporarse ésta.) En cada caso es importante que la cantidad de agua añadida no sea suficiente para disolver todo el sólido. Observe los resultados a medida que el agua se evapora lentamente de la solución colocada en el espejo. ¿Todos los sólidos forman cristales al salir de la solución? ¿Qué forma tienen los cristales? Vale la pena tomar notas de sus observaciones.



Equipo necesario para la práctica química. *(C.D. Winters)*

(a)

(b)

Figura 1.10 Mezclas heterogéneas y homogéneas: (a) La sangre parece un fluido homogéneo, pero si la observamos con un aumento mayor es evidente que contiene diminutas partículas. (b) Cuando el compuesto de cloruro de cobalto(II) se vierte en agua y se agita, se disuelve para formar una solución homogénea. *(a, Ken Edward/Science Source/Photo Researchers b, C. D. Winters)*

do pequeños para verse con luz ordinaria. Ejemplos de soluciones son el aire limpio (en su mayor parte una mezcla de nitrógeno y oxígeno gaseosos), agua endulzada y algunas aleaciones de latón (que son mezclas homogéneas de cobre y cinc). Las propiedades de una mezcla homogénea son las mismas en todos los puntos de una muestra dada, pero pueden variar de una muestra a otra dependiendo de las proporciones relativas de los componentes.

Separación, purificación y sustancias puras

Cuando una mezcla se separa en sus componentes, se dice que éstos se purificaron. Sin embargo, pocos procesos de separación se completan en un solo paso, y casi siempre se requiere repetirlos para obtener una sustancia cada vez más pura. Por ejemplo, el hierro puede separarse de una mezcla heterogénea de hierro y azufre agitando una y otra vez la mezcla con un imán. Después de agitar la mezcla por primera vez y retirar el imán, una buena parte del hierro se retirará con él, dejando el azufre en un estado más alto de pureza (Figura 1.11). Sin embargo, después de una sola agitación es posible que el azufre todavía se vea sucio a causa de la pequeña cantidad de hierro que queda. Agitados repetidos con el imán, o tal vez el uso de un imán más fuerte, dejarán al final una muestra de azufre color amarillo brillante que al parecer no puede purificarse más, al menos con esta técnica. En este proceso de purificación, una propiedad de la mezcla, su color, es una medida del grado de purificación. (El color depende de las cantidades relativas de hierro y azufre en la mezcla.) Una vez obtenido el color amarillo brillante, se supone que el azufre ya se purificó por eliminación de todo el hierro.

Figura 1.11 Separación del hierro y el azufre. Las limaduras de hierro de la mezcla hierro-azufre se pueden separar agitando la mezcla heterogénea con un imán. *(C. D. Winters)*

Sacar una conclusión con base en una propiedad de la mezcla puede ser engañoso, porque otros métodos de purificación podrían alterar algunas otras propiedades de la muestra. Sólo podemos decir con seguridad que una muestra de azufre es pura después de que varios métodos de purificación no logran alterar sus propiedades. Cada sustancia tiene un conjunto de propiedades por el que se le puede reconocer, así como las personas podemos reconocernos por un conjunto de características como el color del cabello o de los ojos, o la estatura. Así, una **sustancia pura** es una muestra de materia cuyas porpiedades no pueden modificarse con una purificación adicional.

Sólo unas cuantas sustancias están presentes en la Naturaleza en forma pura. El oro, los diamantes y el azufre son ejemplos, pero estas sustancias son casos especiales. Vivimos en un mundo de mezclas; todos los seres vivos, el aire y los alimentos de los que dependemos, y muchos productos de la tecnología, son mezclas.

Aunque las sustancias pocas veces se encuentran puras en el mundo natural, es posible, empleando técnicas modernas de purificación, separar muchas de ellas de las mezclas que ocurren en la Naturaleza. Entre las sustancias comunes que se obtienen de esta manera están el azúcar refinada, la sal de mesa (cloruro de sodio), el cobre, el nitrógeno gaseoso y el dióxido de carbono, para mencionar sólo unas cuantas. Sin embargo, hay otras sustancias menos comunes pero igualmente importantes como taxol, un fármaco que promete mucho y que se obtiene de la corteza del tejo. El taxol se usa en el tratamiento de casos avanzados de cáncer del ovario, la mama y otros órganos. En total, se han obtenido más de 12 millones de sustancias puras a partir de mezclas naturales, o han sido creadas por los químicos en los laboratorios.

Figura 1.12 Separación de los colorantes de la tinta. Aquí, la tinta de un marcador se separa en tintes de distintos colores (verde, rojo y amarillo) que se combinan para formar un color marrón. La separación ocurre porque los diferentes colorantes, al disolverse en agua, interactúan de diferente manera con el líquido y se adhieren con diferente fuerza a la superficie del papel. *(C. D. Winters)*

Se han ideado muchos métodos para separar de mezclas sustancias puras. Se aprovechan diferentes propiedades físicas y químicas de las sustancias —como su solubilidad en agua, su densidad, la temperatura a la que se funde o hierve, o su capacidad para reaccionar con otras sustancias— para lograr la separación (Figura 1.12). Por ejemplo, el nitrógeno puro se puede separar de otros componentes del aire porque cada componente hierve a una temperatura diferente a una presión dada. El elemento cloro se puede separar del cloruro de sodio (sal) mediante un cambio químico que ocurre al pasar electricidad a través de una solución de sal en agua.

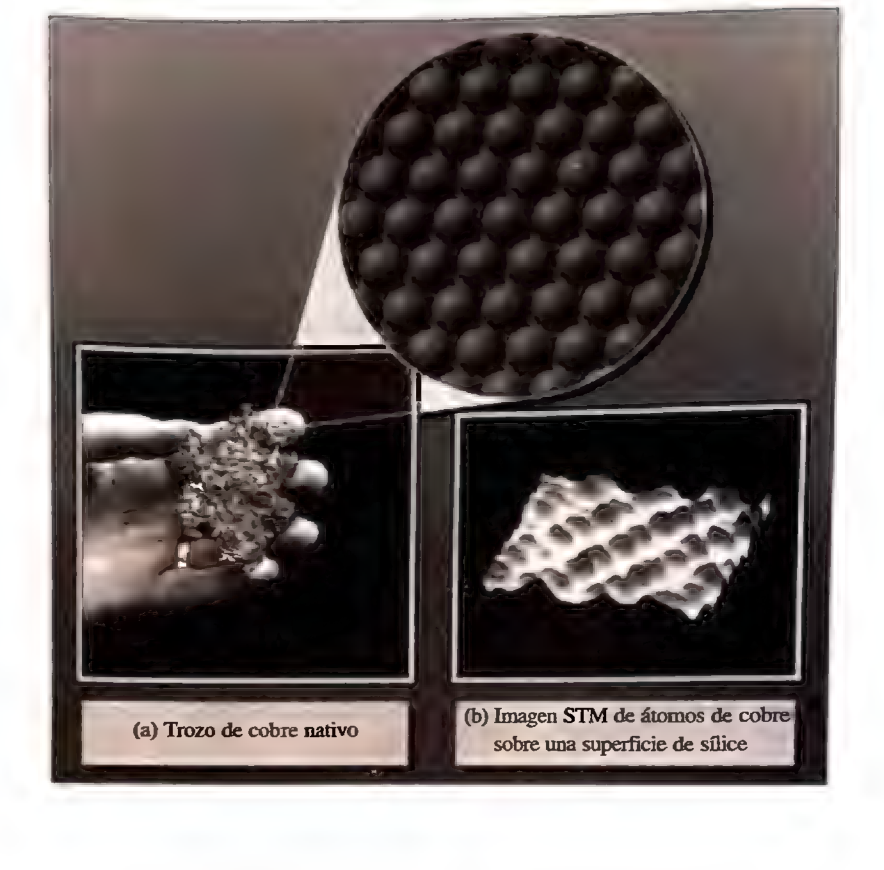


Figura 1.13 Elementos, átomos y el mundo en nanoescala de la química. (a) Trozo macroscópico de cobre metálico. En la representación en nanoescala, amplificada, de una diminuta porción de la superficie del cobre, se ve que todos los átomos son iguales. Una muestra de cobre se compone de un solo tipo de átomos. (b) Imagen obtenida por microscopía de barrido por túnel (STM. Por sus siglas en inglés *scanning tunneling microscopy*), mejorada por computadora, de una capa de átomos de cobre sobre una superficie de sílice (un compuesto de silicio y oxígeno, SiO_2). La imagen tiene un área de 1.7 nanómetros cuadrados, y las filas de átomos están separadas por cerca de 0.44 nanómetros. *[(a) C. D. Winters, (b) X. Xu, S. M. Vesecky y D. W. Goodman, Science, 1992, 258, 788.]*

1.7 ELEMENTOS QUÍMICOS

El azúcar de mesa puro se descompone al calentarse, pasando por una serie compleja de cambios (caramelización) que producen el color pardo y el sabor de la palanqueta de maní o el caramelo macizo. Si se calienta durante más tiempo a una temperatura suficientemente alta, la sacarosa se convierte por completo en otras dos sustancias, carbono y agua. Además, si se recoge el agua, se le puede descomponer aún más para producir hidrógeno y oxígeno puros haciendo pasar una corriente eléctrica a través de ella. Sin embargo, las sustancias como el carbono, el hidrógeno y el oxígeno ya no pueden descomponerse en dos o más sustancias nuevas. Tales sustancias se denominan **elementos.**

Actualmente se conocen 112 elementos químicos, habiéndose descubierto los más recientes a fines de 1995. (Véase *La química en las noticias: Los elementos más nuevos y pesados* en el capítulo 2.) Sin embargo, de todos éstos sólo 25 se ha comprobado que son indispensables para la vida humana (Sección 3.10). A partir del capítulo 2 hablaremos mucho más acerca de los elementos y los átomos.

La existencia de los elementos puede explicarse con un modelo en nanoescala, lo mismo que la existencia de sólidos, líquidos y gases (Figura 1.13). Según el modelo, un elemento ya no puede descomponerse más porque en la nanoescala consiste en una y sólo una clase de átomos. Hay una cantidad *enorme* de átomos en cualquier muestra visible de un elemento, pero todos ellos son del mismo tipo. Por ejemplo, la muestra de cobre de la figura 1.13 se compone exclusivamente de átomos de cobre.

1.8 COMPUESTOS QUÍMICOS

Las sustancias puras como la sacarosa y el agua, que pueden descomponerse en dos o más sustancias puras diferentes, se conocen como **compuestos químicos.** Cada compuesto está formado por átomos de dos o más elementos combinados en una forma característica de ese compuesto. En cualquier muestra del mismo compuesto, los elementos se combinan en la misma proporción por masa, así que el compuesto tiene la misma composición.

Cuando los elementos forman parte de un compuesto, sus propiedades características originales, como color, dureza y punto de fusión, son sustituidas por las propiedades características del compuesto. Considere el azúcar de mesa ordinaria, la sacarosa, que se compone de los tres elementos siguientes:

- carbono, que normalmente es un polvo negro, pero también se encuentra en forma de diamante;
- hidrógeno, el gas más ligero conocido; y
- oxígeno, un gas necesario para la respiración humana y animal.

La sacarosa, que es un polvo blanco y cristalino, tiene propiedades totalmente distintas de las de cualesquiera de estos tres elementos.

Si un compuesto consta de dos o más elementos distintos, ¿en qué se distingue de una mezcla? Hay dos diferencias: (1) un compuesto tiene propiedades específicas y (2) un compuesto tiene una composición específica. Tanto las propiedades como la composición de una mezcla pueden variar. Una solución de azúcar en agua puede ser muy dulce o apenas dulce, dependiendo de qué tanta azúcar se haya disuelto. Otras propiedades, como su viscosidad (resistencia al flujo) también pueden variar. No existe una composición específica de una solución de azúcar que se prefiera a cualquier otra; y, al cambiar la composición, las propiedades también cambian.

Por otra parte, 100.0 gramos (g) de agua pura siempre contienen 11.2 gramos de hidrógeno y 88.8 gramos de oxígeno. El agua pura siempre se funde a 0.0 °C y hierve a 100 °C (a una atmósfera de presión), y siempre es un líquido incoloro a temperatura ambiente.

El modelo de nanoescala para la forma en que los átomos se combinan para formar compuestos químicos se trata en el capítulo 3 y posteriores.

1.9 CAMBIOS QUÍMICOS Y PROPIEDADES QUÍMICAS

El calentamiento de sacarosa para elaborar palanqueta de maní tarde o temprano produce un color pardo a medida que el compuesto se descompone para producir agua y otros compuestos nuevos. Si tratamos la sacarosa con otro compuesto químico, ácido sulfúrico (Figura 1.14), produciremos un elemento (carbono) y otro compuesto

Figura 1.14 Cambio químico. La sacarosa (en el vaso de precipitados) se puede descomponer empleando ácido sulfúrico (en la probeta graduada) para formar el elemento químico carbono (el sólido negro) y agua (que se puede ver como vapor que sale del vaso). *(C. D. Winters)*

Figura 1.15 Cambio químico. (Izquierda) El sodio metálico reacciona fácilmente con agua para producir hidrógeno gaseoso y lejía (cuyo nombre químico es hidróxido de sodio). (Centro) En este cambio químico se añadió un ácido al compuesto sólido carbonato de níquel(II). Uno de los productos es el gas incoloro dióxido de carbono, que se observa aquí como burbujas que se desprenden del sólido. (Derecha) La reacción química que ocurre en una varilla de luz desprende energía en forma de luz. *(C. D. Winters)*

(agua). Éstos son ejemplos de **cambio químico** o **reacción química** porque una o más sustancias (los **reactivos**) se transforman en una o más sustancias distintas (los **productos**).

$$\underset{\text{reactivo}}{\text{Sacarosa}} \rightarrow \underbrace{\text{carbono} + \text{agua}}_{\text{productos}}$$

Los elementos, y los compuestos que forman, tienen **propiedades químicas,** que describen los tipos de reacciones químicas que pueden sufrir. Una propiedad química del sodio metálico, por ejemplo, es que reacciona muy rápidamente con agua para producir un gas (hidrógeno) y una solución de un compuesto comúnmente llamado lejía (Figura 1.15, izquierda). También es una propiedad química de los carbonatos metálicos que producen dióxido de carbono cuando se les trata con ácido (Figura 1.15, centro). Entender las propiedades químicas —cómo se comporta un elemento o compuesto cuando se le calienta, enfría, irradia con luz o trata con otro elemento o compuesto— es uno de los principales objetivos de los químicos y bioquímicos, e incluso de los geólogos y los ingenieros químicos.

Los cambios físicos y, en mayor medida, las reacciones químicas a menudo van acompañados de transferencias de energía. La reacción química que ocurre en una "varilla de luz" libera energía luminosa y un poco de calor (Figura 1.15, derecha); y una batería hace que una calculadora funcione porque una reacción química obliga a una corriente eléctrica a fluir a través de los circuitos.

La quema de hulla o petróleo, o la combustión de gasolina en el motor de un automóvil, es un cambio químico. Una reacción así puede transferir energía capaz de generar electricidad, calentar una casa o impulsar un automóvil. Los químicos e ingenieros trabajan todos los días para idear mejores baterías que hagan funcionar juguetes, herramientas, estéreos, computadoras portátiles e incluso automóviles. El uso de los cambios químicos para proporcionar energía es un tema importante de este libro.

Ejercicio 1.5 Cambios químicos y físicos

Describa los cambios físicos y químicos implícitos en la siguiente afirmación: el gas propano arde, y el calor de la reacción de combustión se usa para cocinar un huevo y hervir agua.

1.10 CLASIFICACIÓN DE LA MATERIA

La explicación de cómo se separan mezclas para obtener elementos o compuestos y cómo se descomponen compuestos para obtener elementos nos lleva a una forma útil de clasificar la materia (Figura 1.16). Las mezclas heterogéneas como sal en agua se pueden separar con una manipulación sencilla; por ejemplo, dejar que la arena se asiente y pasar el agua a otro recipiente. Las mezclas homogéneas son un poco más difíciles de separar, pero basta con los procesos físicos. Por ejemplo, el agua salada puede purificarse calentándola para evaporar el agua, recogiendo los cristales de sal y finalmente condensando el vapor de agua para tener otra vez el líquido. Lo más difícil de todo es la separación de los elementos que forman un compuesto. Esto requiere una reacción química y podría implicar aportes de energía o de otras sustancias.

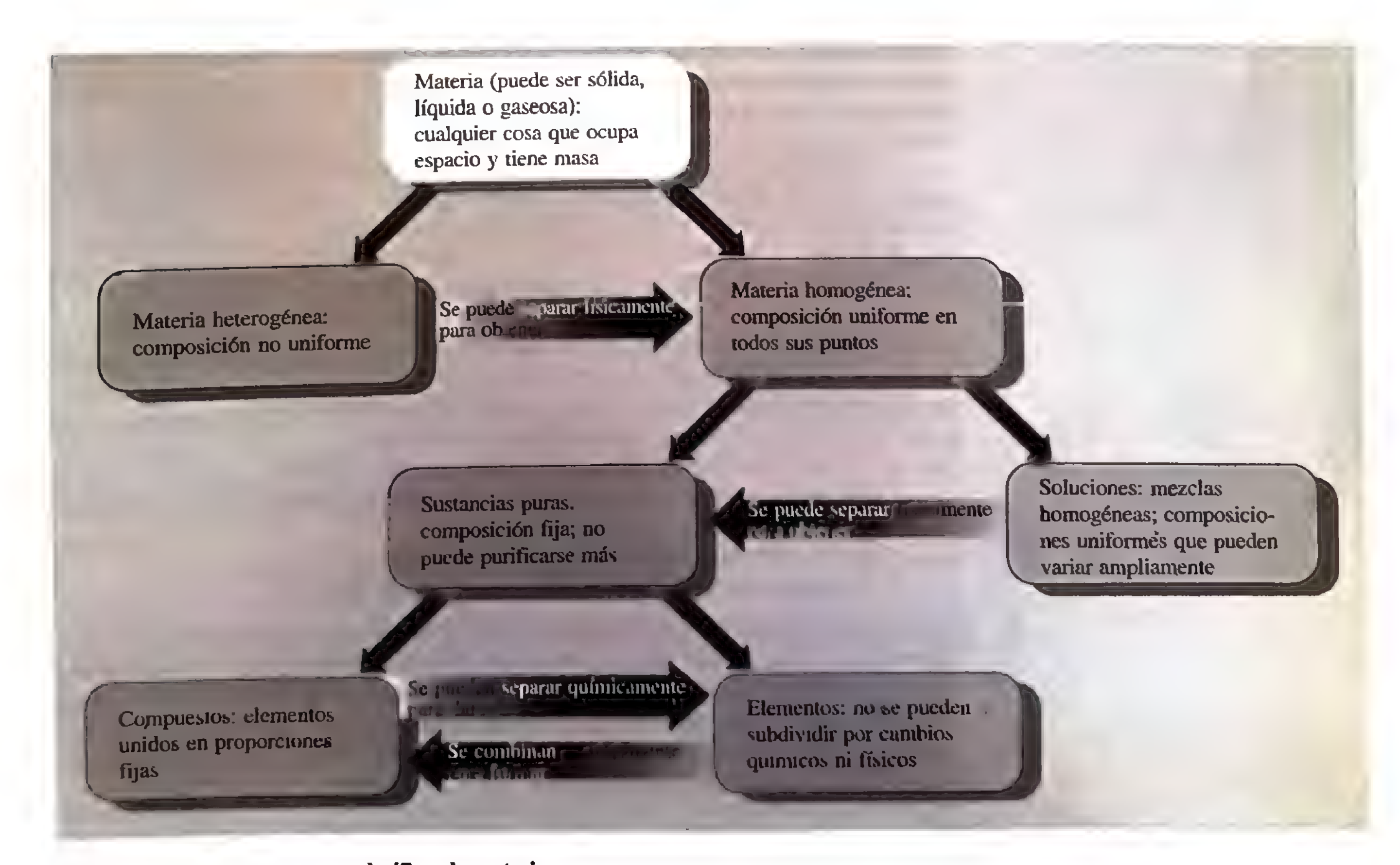


Figura 1.16 **Esquema para clasificar la materia.**

Ejercicio 1.6 Clasificación de la materia

Clasifique lo siguiente según el tipo de materia que representa.
(a) Azúcar disuelta en agua
(b) Hormigón (como el empleado en una carretera)
(c) Una muestra de agua de un río turbio
(d) El diamante de un anillo
(e) Una moneda de un centavo de dólar
(f) Sal de mesa

1.11 ¿POR QUÉ PREOCUPARNOS POR LA CIENCIA?

El desastre del *Challenger* y el experimento de Feynman; el debate acerca de los CFC en la estratosfera; la búsqueda de medicamentos para curar el SIDA y el cáncer; la terapia con genes; y el asesoramiento genético nos llevan a las razones por las que nos debe importar la ciencia y la forma como se hace. Muchos estadounidenses se entristecieron por la explosión del *Challenger*, no sólo a causa de la muerte de los astronautas sino también porque, si no se resolvía el problema, resultaría afectado definitivamente el futuro del programa espacial y su papel dentro de las metas del país. Además, tales fracasos de la ingeniería hacen que los ciudadanos mal informados pierdan la fe en todo lo que sea tecnología, para detrimento de la economía y de la sociedad. El profesor Feynman y su enfoque de sentido común descubrieron las razones de la explosión del *Challenger*, por lo que el programa espacial ha seguido avanzando cautelosamente. Sin embargo, hay cientos de problemas que enfrenta nuestra sociedad y que dependen de alguna manera de la ciencia para su resolución. Casi todos los días leemos afirmaciones como las siguientes:

- Podríamos crear una vacuna contra el SIDA, si trabajásemos con mayor rapidez.
- Debemos eliminar el asbesto de todos los edificios públicos.
- Hay que prohibir todos los plaguicidas y herbicidas.
- El cloro y los productos hechos con él deberían prohibirse.
- El agujero de ozono en la Antártida está creciendo.
- La tala de los bosques tropicales es un desastre ecológico.
- El calentamiento global es una realidad.
- El calentamiento global no es una realidad.
- Las "medicinas" homeopáticas pueden curar cualquier mal.
- Debemos sustituir la mantequilla por margarina.
- La ingestión de margarina conlleva riesgos para la salud.
- Hay que inspeccionar el sótano de la casa para comprobar si tiene niveles peligrosos de radón.
- Comer alimentos ricos en selenio evita el cáncer.
- La incineración de desechos daña mucho la ecología local.

La lista es interminable. ¿Qué debemos creer? ¿Cómo analizamos el problema? Estamos convencidos de que algunos conocimientos de química y de los métodos empleados por los químicos y otros científicos pueden ser muy provechosos. Esto puede ayudarnos a por lo menos comenzar a analizar los riesgos y beneficios de nuestras propias decisiones, de las medidas tomadas por acciones de los comercios y la industria, y de las políticas gubernamentales.

1.12 RIESGOS Y BENEFICIOS

Los problemas que acabamos de enumerar, todos ellos relacionados directamente con la química y las sustancias químicas, nos perseguirán durante muchos años, y segura-

TABLA 1.1 Estimaciones de riesgo: Actividades que producen una muerte adicional por cada millón de personas expuestas al riesgo

Actividad	Causa de muerte
Fumar 1.4 cigarrillos	Cáncer, enfermedad pulmonar
Vivir 2 meses con un fumador	Cáncer, enfermedad pulmonar
Comer 40 cucharadas de mantequilla de maní	Cáncer del hígado causado por el carcinógeno natural aflatoxina B
Beber 40 latas de refresco endulzado con sacarina	Cáncer
Comer 100 filetes asados al carbón	Cáncer
Viajar 6 minutos en canoa	Accidente
Andar 10 minutos en bicicleta	Accidente
Viajar 300 millas en automóvil	Accidente
Viajar 1000 millas en un avión a reacción	Accidente
Beber agua potable de Miami durante un año	Cáncer causado por cloroformo
Vivir 2 meses en Denver	Cáncer causado por radiación cósmica
Una radiografía del tórax en un buen hospital	Cáncer
Vivir 5 años cerca de una planta de energía nuclear	Cáncer

De L. Gough y M. Gough: "Risky business", *Chem Matters*, págs. 10–12, diciembre, 1993.

mente surgirán otros. No importa donde vivamos y cualquiera que sea nuestra ocupación, estamos expuestos a diario a las sustancias químicas, algunas de las cuales pueden ser peligrosas. Tal vez hayamos decidido tolerar algunas porque el riesgo que presentan al parecer es menor que los beneficios que ofrecen. Como ejemplos podríamos mencionar el beber una cerveza de vez en cuando, dado que contiene un alcohol tóxico, o usar un herbicida en el jardín o en el prado. En otros casos es difícil sopesar los riesgos y beneficios. Esto implica que vamos a oír más acerca de la evaluación y control de riesgos.

"Evaluación de riesgos" es un proceso que reúne las disciplinas científicas como la química, biología, toxicología, epidemiología y estadística en un intento por determinar la severidad de un riesgo para la salud por exposición a una sustancia dada. El primer paso consiste en tratar de identificar el peligro, realizando pruebas con animales o examinando datos de exposición humana, y encontrar la relación entre el grado de exposición y las posibilidades de experimentar un efecto adverso sobre la salud. También se intenta determinar cómo es que la gente queda expuesta, y con qué magnitud. Una vez que conozcamos esta información, podremos tratar de estimar el riesgo global.

En años recientes se ha desarrollado una disciplina nueva llamada "comunicación de riesgos" que facilita la transferencia exacta de información entre los científicos que evalúan el riesgo, las dependencias gubernamentales que lo controlan, y el público. Quienes participan en la comunicación de riesgos han observado que la respuesta de las personas a los riesgos depende de varios factores interesantes. Por ejemplo, la gente acepta riesgos voluntarios, como fumar o jugar fútbol americano en la secundaria, con mucha mayor facilidad que estar en un edificio que contiene asbesto. Lo interesante es que, mientras que la tasa anual de fallecimientos por cada millón de personas es de 10 para quienes juegan fútbol americano en la secundaria y de 40 para los fumadores consuetudinarios, se estima que la tasa de fallecimientos a causa del asbesto en las escuelas es del orden de 0.005 a 0.093 por cada millón de personas.

También resulta interesante que la gente a menudo considera que todo lo hecho por el hombre es "malo", mientras que todo lo natural es "bueno". Sin embargo, la evaluación de riesgos no siempre confirma tal cosa, como puede verse en la tabla 1.1.

El "control de riesgos" implica ética, igualdad, economía y otras cuestiones que forman parte de las interacciones gubernamentales, políticas y sociales. La eliminación del asbesto en los edificios públicos es un ejemplo de control de un riesgo que, según muchos científicos, es muy bajo para el público en general, el cual no ha estado dispuesto a tolerar el riesgo, por lo que el sistema político ha respondido.

Otro ejemplo de control de riesgos es la prohibición del uso de los clorofluorocarbonos (CFC) en muchas naciones a causa de los daños que están causando a la capa de ozono de la Tierra. Aquí la ética y la economía chocan de forma evidente. Después de tantos años de desarrollo, los equipos de refrigeración que usan CFC son eficientes, relativamente económicos y ampliamente distribuidos. Su uso se está extendiendo a países del Tercer Mundo como las naciones de África y muchas de Sudamérica, y su disponibilidad tiene un efecto profundo sobre sus economías. Ahora, justo cuando esos países se están comenzando a desarrollar, los países del mundo supuestamente desarrollado les dicen que los equipos de refrigeración a base de CFC ya no deben usarse. ¿Qué es mejor para las personas: prohibir los equipos y procesos que emplean CFC, lo que tendría un efecto benéfico a largo plazo sobre la capa de ozono, o algún uso limitado y razonable de los CFC en el equipo de refrigeración que es vital para el desarrollo de los países del Tercer Mundo? ¿Las alternativas a los CFC son económicamente viables? ¿Tienen ellas sus propios efectos ambientales dañinos? ¿La tecnología se puede transferir de forma fácil y eficiente a países del Tercer Mundo?

Si desea leer sobre epidemiología y la relación entre dieta, estilo de vida y factores ambientales, véase "Epidemiology Faces Its Limits", G. Taubes, *Science*, vol. 269, 14 de julio de 1995, págs. 164-169.

Cuando evalúe los riesgos de su propia vida, tenga presente que los epidemiólogos han encontrado muy pocos agentes ambientales que estén vinculados claramente al cáncer, por ejemplo. Éstos son el humo de los cigarillos, el alcohol, la radiación ionizante, unos cuantos fármacos, un puñado de carcinógenos ocupacionales y tal vez tres virus (hepatitis B, leucemia de células T humanas y papilomavirus humano). No obstante, cada año se publican en la literatura científica docenas de artículos que informan de posibles causas ambientales de cáncer. Los expertos dicen que sólo debemos tomar en serio estos nuevos informes si el riesgo aumenta *al menos* al doble. Por ejemplo, si usted usa un enjuague bucal con alto contenido de alcohol, se ha informado que el riesgo de cáncer de la boca aumenta 1.5 veces. Otro estudio dice que si consumimos aceite de oliva una vez al día o menos, hay un riesgo relativo de padecer cáncer de mama de 1.25. El problema es que este informe fue contradicho por un estudio que mostraba que el riesgo de cáncer de mama ¡se reducía en un 25%! El análisis y control de riesgos es difícil; no es una ciencia exacta.

El problema de desafío conceptual PC-1.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Análisis y detección

Una parte por millón (ppm) implica que podemos encontrar 1 gramo de una sustancia en un millón de gramos del material. Esa corresponde más o menos a la décima parte de una gota en una cubeta.

Por último, al estudiar química el lector aprenderá métodos para detectar y analizar sustancias, y verá que se necesitan métodos especiales para detectar niveles muy bajos de una sustancia. Los químicos, empero, están inventando métodos de medición cada vez más sensibles. Por ejemplo, en 1960 se podía detectar mercurio en una concentración de 1 parte por millón; en 1970 el límite de detección era de 1 parte por mil millones, y para 1980 el límite había bajado a 1 parte por billón.

La capacidad para detectar niveles cada vez más bajos de contaminantes ambientales tiene un efecto importante. Hace unas cuantas décadas, cuando se analizaban alimentos, aire o agua, a menudo no se encontraban sustancias tóxicas. Hoy en día, la mayor parte de los materiales contiene cantidades detectables de numerosas sustancias tóxicas. Los medios noticiosos informan de estos hallazgos, y el público se alarma. Se exigen reglamentos o medidas correctivas, y esto a menudo implica exigencias de reducir los contaminantes por debajo del límite de detección. Sin embargo, esto presenta dos problemas. Primero, aunque cabe esperar que la química bajará más y más los límites de detección, siempre será imposible medir cero en un análisis químico. Segundo, no está claro si cantidades minúsculas de sustancias tóxicas representan un verdadero peligro para la salud.

Riesgos, beneficios y química

¿Por qué estudiar química? Las razones son obvias. Tendremos que tomar muchas decisiones en nuestra vida para nuestro propio bien o para el bien de nuestra comunidad, sea ésta local o global. Entender la naturaleza del riesgo, de la ciencia en general y de la química en particular seguramente nos ayudará a tomar esas decisiones.

Ejercicio 1.7 Riesgos

Mencione cinco riesgos en que haya incurrido hoy y clasifíquelos en orden relativo según su peligro. Compare su lista con la de un amigo. ¿Algunos de los elementos de su lista son iguales a los de la de su amigo?

ALGUNAS LECTURAS RELACIONADAS CON ESTE CAPÍTULO

Si quiere aprender más acerca de los temas que presentamos aquí, de la importancia de la química en nuestro mundo y las ideas de algunos científicos que han analizado el papel de la ciencia en nuestra sociedad, considere algunos de los siguientes libros y artículos:

- Rachel Carson: *Silent Spring*, Nueva York, Houghton Mifflin, 1962.
- Richard Feynman: *What Do You Care What Other People Think?* Nueva York, W.W. Norton and Company, 1988; y *Surely You're Joking Mr. Feynman*, Nueva York, W.W. Norton and Company, 1985.
- Thomas S. Kuhn: *The Structure of Scientific Revolutions*, Chicago, The University of Chicago Press, 1970.
- Primo Levi: *The Periodic Table*, Nueva York, Schocken Books, 1984.
- Lewis Thomas: *The Lives of a Cell*, Nueva York, Penguin Books, 1978.
- Sharon D. McGrayne: *Nobel Prize Women in Science*, Nueva York, Birch Lane Press, 1993.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- describir el enfoque que los científicos adoptan al resolver problemas (Secciones 1.1-1.3).
- entender las diferencias entre una hipótesis, una teoría y una ley (Sección 1.2).
- definir las observaciones cuantitativas y cualitativas (Sección 1.2).
- tener una idea cualitativa de las temperaturas en la escala Celsius (Sección 1.2).
- identificar las propiedades físicas de la materia o los cambios físicos que ocurren en una muestra de materia (Sección 1.4).
- caracterizar los tres estados de la materia —gases, líquidos y sólidos— y apreciar las diferencias entre ellos (Sección 1.5).
- entender la diferencia entre la materia en la macroescala y en la nanoescala (Sección 1.5).
- describir la teoría cinético molecular en la nanoescala (Sección 1.5).
- explicar la diferencia entre mezclas homogéneas y heterogéneas (Sección 1.6).

- entender la diferencia entre un elemento y un compuesto químico (Secciones 1.7 y 1.8).
- identificar las propiedades químicas de la materia y los cambios químicos que ocurren en muestras de materia (Sección 1.9).
- clasificar la materia (Sección 1.10).
- apreciar el balance de beneficios y riesgos en nuestro entorno (Sección 1.12).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados. (El número de la sección en la que se introdujo cada término aparece entre paréntesis.)

cambio químico *(1.9)*
cambios físicos *(1.4)*
Celsius *(1.4)*
compuestos químicos *(1.8)*
cualitativa *(1.2)*
cuantitativa *(1.2)*
elementos *(1.7)*
gas *(1.5)*
heterogénea *(1.6)*
hipótesis *(1.2)*
homogénea *(1.6)*
ley *(1.2)*
líquido *(1.5)*
macroescala *(1.5)*
microescala *(1.5)*
nanoescala *(1.5)*
productos *(1.9)*
propiedades físicas *(1.4)*
propiedades químicas *(1.9)*
punto de ebullición *(1.4)*
punto de fusión *(1.4)*
química *(1.4)*
reacción química *(1.9)*
reactivos *(1.9)*
sólido *(1.5)*
solución *(1.6)*
sustancia *(1.6)*
sustancia pura *(1.6)*
temperatura *(1.4)*
teoría *(1.2)*
teoría cinético molecular *(1.5)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-1.A Algunas personas usan expresiones como "piedra movediza nunca moho la cobija" y "donde no hay luz no hay vida". ¿Por qué cree que éstas sean "leyes de la Naturaleza"?

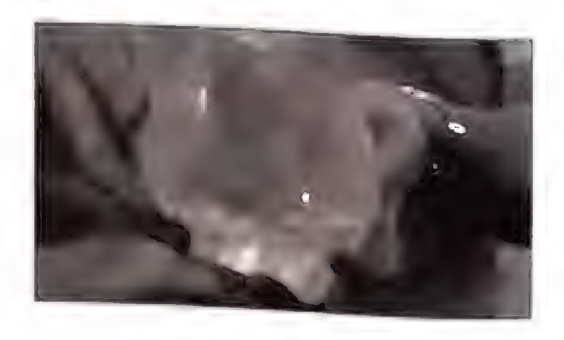
PC-1.B Los padres enseñan a sus hijos a lavarse las manos antes de comer. (a) ¿Todos los padres aceptan la teoría de que los gérmenes causan enfermedades? (b) ¿Todas las enfermedades son causadas por gérmenes?

PC-1.C En la sección 1.5 leyó que, en la escala atómica, toda la materia está en constante movimiento. (Por ejemplo, la velocidad promedio de una molécula de nitrógeno u oxígeno en el aire es de más de 1000 millas por hora a temperatura ambiente.) (a) ¿Qué pruebas puede presentar para apoyar la teoría cinético molecular? (b) Suponga que acepta la idea de que las moléculas del aire se están moviendo a velocidades de cerca de 1000 millas por hora. ¿Qué puede entonces deducir acerca de los caminos que esas moléculas siguen al moverse a tal velocidad?

PC-1.D La esperanza de vida de los ciudadanos de Estados Unidos en 1992 era de 76 años. En 1916 la esperanza de vida era de sólo 52 años. Esto representa un aumento del 46% en el lapso de una vida. (a) ¿Podría ocurrir otra vez este asombroso incremento? (b) A qué causa individual atribuiría usted este notable aumento en la esperanza de vida? ¿Por qué identificó esa causa como la más influyente.

Preguntas de repaso

1. En la fotografía anexa se muestran cristales del mineral halita, una forma de la sal ordinaria. ¿Estos cristales están en el mundo de la macroescala o la nanoescala? ¿Cómo describiría la forma de estos cristales? ¿Qué podría decirle esa forma acerca del acomodo de los átomos en las profundidades del cristal?



Una muestra de cristal de halita (cloruro de sodio). *(C. D. Winters)*

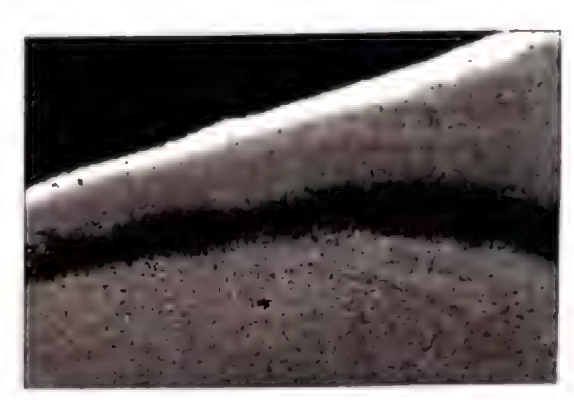
2. La galena, que se muestra a continuación, es un mineral negro que contiene plomo y azufre y que comparte su nombre con varios pueblos de Estados Unidos, los cuales se encuentran en Alaska, Illinois, Kansas, Maryland, Missouri y Ohio. ¿Cómo describiría la forma de los cristales de galena? Qué podría decirle esa forma acerca del acomodo de los átomos en las profundidades del cristal?

Muestra de cristal de galena o **sulfuro de plomo.** *(C. D. Winters)*

3. ¿Qué son los estados de la materia y en qué se distinguen unos de otros?
4. En la fotografía anexa se ve un cristal del mineral calcita rodeado por montoncillos de calcio y de carbono, dos de los elementos que se combinan para formar el mineral. (El otro elemento que se combina en la calcita es el oxígeno.) Con base en la fotografía, describa algunas de las propiedades físicas de los elementos y del mineral. ¿Algunas son las mismas? ¿Algunas son diferentes?

Muestra de calcita (el cristal transparente) y dos de los elementos que la constituyen, calcio metálico y carbono. El calcio normalmente es un metal brillante, pero estos trocitos están cubiertos por una delgada película de óxido de calcio blanco. *(C. D. Winters)*

5. Se mezclan pequeñas limaduras de hierro con arena (vea la fotografía). ¿Se trata de una mezcla homogénea o heterogénea? Sugiera una forma de separar el hierro y la arena.



Una mezcla de hierro y arena. *(C. D. Winters)*

6. En cada caso, describa la propiedad subrayada como física o química.
   (a) El color normal del elemento bromo es rojo-anaranjado.
   (b) El hierro se transforma en orín en presencia de aire y agua.
   (c) La dinamita puede hacer explosión.
   (d) El aluminio metálico, el "papel" brillante que usamos en la cocina, se derrite a 387 °C.
7. En cada caso, describa el cambio como químico o físico. Explique su decisión.
   (a) Una taza de blanqueador casero cambia el color de su camiseta favorita de púrpura a rosado.
   (b) Los combustibles del transbordador espacial (hidrógeno y oxígeno) se combinan para dar agua y proporcionar la energía que impulsa el transbordador hacia el espacio.
   (c) Un cubo de hielo se derrite en un vaso de limonada.
8. Al acampar en las montañas, usted hace una pequeña fogata con ramas de árbol que encuentra en el suelo cerca del campamento. La madera seca cruje y arde desprendiendo luz y le calienta a usted. Antes de meterse en su bolsa de dormir, apaga la fogata mojándola con agua de un arroyo cercano. Se desprende vapor cuando el agua moja las brasas calientes. Describa los cambios físicos y químicos en esta escena.
9. Cuando Feynman dijo que los sellos de hule del *Challenger* no se expandieron debidamente a causa del tiempo tan frío, ¿estaba planteando una teoría o una hipótesis?

Preguntas generales

10. Enumere tres ejemplos específicos de cómo se usa la química en su principal área de estudio en la universidad.
11. Encuentre en diarios o revistas cuatro artículos, anuncios o caricaturas relacionados directamente con la química.
12. ¿Cuál fue la hipótesis de Rowland y Molina acerca de la capa de ozono?

13. El galio sólido tiene un punto de fusión de 29.8 °C. Si sostiene este metal en la mano, ¿en qué estado físico estará? Es decir, ¿será sólido o líquido? Explique brevemente.

14. Usted abre una lata de refresco y el gas dióxido de carbono se expande rápidamente al salir de la lata. Describa estos cambios en términos de la teoría cinético molecular.

15. Después de lavar su ropa, la cuelga de una cuerda para que se seque. Describa el cambio o cambios que ocurren en términos de la teoría cinético molecular. ¿Los cambios que ocurren son físicos o químicos?

16. El accidente del *Challenger* se debió a que unos anillos permitieron las fugas. Los anillos de caucho eran menos flexibles por debajo de los 0 °C que alrededor de temperaturas ordinarias como 20 °C. Use la teoría cinético molecular para especular acerca de la pérdida de flexibilidad a temperaturas más bajas.

17. Considere cada una de las siguientes afirmaciones y decida (i) si los beneficios superan los riesgos o los riesgos superan los beneficios y (ii) quién se beneficia y quién corre con el riesgo. Dé varias razones de sus respuestas.
(a) Se han descubierto varios fármacos nuevos contra el SIDA que podrían prolongar la vida de muchos individuos que son VIH-positivos. Sin embargo, la FDA no aprobará su uso hasta que hayan sido probados exhaustivamente.
(b) Las hojuelas de papa cocinadas en Olestra, una grasa falsa, tienen menos calorías y cero gramos de grasa, en comparación con las hojuelas de papa normales. También se sabe que muchas personas que las comen experimentan efectos colaterales gastrointestinales.
(c) Vivimos en la era de los plásticos, pero como todos sabemos están causando un grave problema como relleno sanitario de terrenos en Estados Unidos. Deberíamos deshacernos de los plásticos y regresar a los "buenos tiempos" de los materiales naturales.
(d) Gran parte de Estados Unidos obtiene su energía eléctrica de plantas termoeléctricas que queman hulla. Tales plantas contribuyen en forma importante a la lluvia ácida y al efecto de invernadero.
(e) A medida que crece la población mundial, lo mismo sucede con la demanda de alimentos. El creciente uso de plaguicidas ha ayudado a los agricultores a obtener más cosechas por hectárea. Esto también aumenta la posibilidad de que los plaguicidas escurran de los suelos y vayan a dar a los ríos, lagos y mantos freáticos.

Aplicación de conceptos

18. Identifique la información de cada enunciado como cualitativa o cuantitativa.
(a) El elemento galio funde a 29.8 °C.
(b) Un compuesto químico que contiene cobalto y cloro es de color azul.
(c) El aluminio metálico conduce la electricidad.

19. Identifique la información de cada enunciado como cualitativa o cuantitativa.
(a) El compuesto químico etanol hierve a 79 °C.
(b) Un compuesto químico que contiene plomo y azufre forma cristales amarillos brillantes con forma de placas

20. Clasifique la información de cada uno de los enunciados siguientes como cuantitativa o cualitativa, y como relacionada con una propiedad física o química.
(a) Una muestra de un compuesto químico blanco tiene una masa de 1.456 gramos, y cuando se le coloca en agua que contiene un colorante rojo hace que la solución se vuelva incolora.
(b) Una muestra de litio metálico, con una masa de 0.6 gramos, se colocó en agua. El metal reaccionó con el agua para producir el compuesto hidróxido de litio y el elemento hidrógeno.

21. Clasifique la información de cada uno de los enunciados siguientes como cuantitativa o cualitativa, y como relacionada con una propiedad física o química.
(a) Un litro de agua, teñida con un colorante púrpura, se hizo pasar a través de un filtro de carbón, el cual adsorbió el colorante, y el agua que pasó resultó incolora.
(b) Cuando se disolvió un polvo blanco en un tubo de ensayo con agua, el tubo se sintió frío. Luego se agregó ácido clorhídrico y se formó un polvo blanco.

22. ¿Qué tiene una temperatura más alta, una muestra de agua a 65 °C o una muestra de hierro a 65 °F?

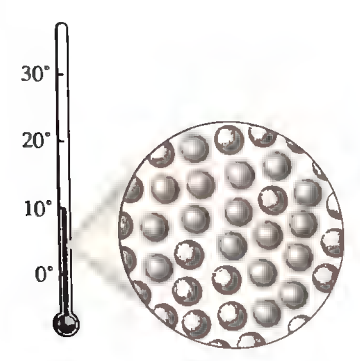
23. Las temperaturas siguientes se midieron en diversos lugares durante el invierno en Norteamérica: -10 °C en Montreal, 28 °F en Chicago, 20 °C en Charlotte y 40 °F en Filadelfia. ¿Cuál ciudad fue la más cálida? ¿Cuál la más fría?

24. Clasifique cada uno de los siguientes objetos según el tipo de materia que representa.
(a) Una tira de un diario
(b) Azúcar granulada sólida
(c) Jugo de naranja recién exprimido
(d) Joyería de oro

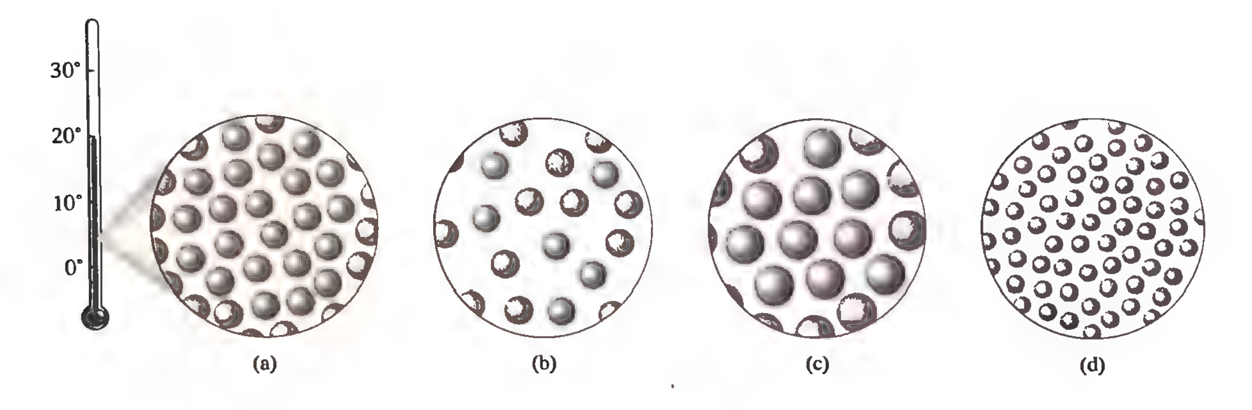
25. Clasifique cada uno de los siguientes objetos según el tipo de materia que representa.
(a) Una taza de café
(b) Una bebida no alcohólica como Coca-Cola o Pepsi
(c) Un trozo de hielo seco (una forma sólida de dióxido de carbono)

26. Para cada uno de los cambios descritos, decida si un elemento formó un compuesto o un compuesto formó elementos (u otros compuestos).
(a) Al calentarse, un polvo azul se volvió blanco y perdió masa.
(b) Un sólido blanco forma tres gases diferentes al calentarse. La masa total de los gases es igual a la del sólido.
(c) Después de que un metal rojizo se coloca en una flama, se pone negro y su masa aumenta.
(d) Un sólido blanco se calienta en oxígeno y forma dos gases. La masa de los gases es la misma que las masas del sólido y el oxígeno.

27. Ésta es una perspectiva en nanoescala de un termómetro que marca 10 °C.



¿Cuál dibujo en nanoescala representa mejor el líquido de este mismo termómetro a 20 °C? (Suponga que cada dibujo muestra el mismo volumen de líquido.)



CAPÍTULO

2 Elementos y átomos

El elemento puro, brillante, que se muestra a la izquierda en la fotografía se mezcla con plomo para formar una bala, como la que aparece en el lado derecho de la misma. • ¿Qué es este elemento brillante que se usa en las balas, incluida la que mató al presidente John F. Kennedy? La respuesta forma parte del problema sinóptico.* *(C.D. Winters)*

*Éste y todos los capítulos subsecuentes comienzan con una fotografía, comentario o pregunta relacionado con el problema sinóptico del final del capítulo. El problema sinóptico repasa muchos de los principios fundamentales del capítulo.

Una muestra de materia se puede clasificar como una mezcla o una sustancia pura por sus propiedades y su composición. Entre la amplísima gama de más de 12 millones de sustancias puras conocidas, sólo 112 son elementos: sustancias puras a partir de las cuales se construyen todos los materiales. En el nivel de *nanoescala*, cada elemento consiste en átomos de un solo tipo. Por tanto, para entender las propiedades de los elementos necesitamos entender las propiedades de los átomos. Los átomos se componen de partículas todavía más pequeñas (protones, electrones, neutrones), y las masas de los átomos difieren de un elemento a otro. Si los elementos se acomodan en orden ascendente según el número de protones que contienen sus átomos, se observa un patrón repetitivo de propiedades similares. Ésta es la base de la tabla periódica (⇐ ***segunda de forros***), que resume una gran cantidad de información acerca de las propiedades de los elementos. Por sus posiciones en la tabla, podemos ver cuáles elementos son similares entre sí y cuáles son diferentes.

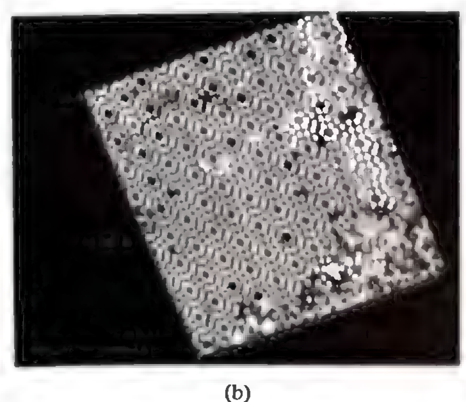
Pasemos ahora al átomo y a su estructura como base para entender las propiedades de los elementos. La historia abarca unos 2500 años, pero los principales descubrimientos han ocurrido más recientemente, en los últimos 200 años.

2.1 ORÍGENES DE LA TEORÍA ATÓMICA

La perspectiva de la materia como diminutas partículas en constante movimiento (⇐ ***pág. 10***) es una interpretación suficiente para explicar muchas propiedades en la macroescala, como las diferencias entre sólidos, líquidos y gases. Sin embargo, durante mucho tiempo la identidad de las partículas fue un misterio. Con los descubrimientos realizados en el siglo XIX, los científicos se convencieron de que esas diminutas partículas eran o bien átomos o átomos combinados como en los compuestos químicos. La primera descripción de los átomos se remonta al filósofo griego Demócrito (460-370 A.C.) quien razonó que si un trozo de materia, como el oro, se dividiera en trozos más y más pequeños, se llegaría finalmente a una partícula diminuta que ya no se podría dividir más, pero que todavía conservaría las propiedades del oro. Él usó la palabra "átomo" (en griego, "que no puede cortarse") para describir esta partícula final, indivisible, de materia. Demócrito enseñó que los átomos son duros, que se mueven en forma espontánea y se unen entre sí mediante algún tipo de conexión de gancho y ojal.

Demócrito también usó su concepto de átomos para explicar las propiedades de las sustancias. Por ejemplo, la densidad y blandura del plomo podría interpretarse como átomos de plomo muy apretados, como canicas que se mueven fácilmente unas contra otras. El hierro, menos denso y más duro que el plomo, tendría átomos con forma de tirabuzones que se enredarían en una estructura rígida pero ligera. Demócrito pudo usar los átomos para explicar otros fenómenos muy conocidos, como el secado de la ropa, la aparición de humedad en las paredes exteriores de un recipiente con agua fría, y el crecimiento de cristales a partir de una solución. Él imaginaba que tales sucesos eran el resultado de la dispersión o aglomeramiento de átomos. To-

(a)


(b)

(c)

Perspectivas de nanoescala a microescala del silicio. (a) Ilustración de la punta de un microscopio de barrido por túnel (STM, por sus siglas del inglés *scanning tunneling microscope*) que se mueve a lo largo de una superficie de átomos de silicio; (b) imagen por STM de los átomos de la superficie de silicio; (c) cristales altamente purificados de silicio: prácticamente todos los átomos de esta muestra son átomos de silicio. *(b, John Ozcomert/ Michael Trenary)*

Jacob Bronowski, en una serie de televisión y un libro intitulados *The Ascent of Man*, opinó lo siguiente acerca de la importancia de la imaginación: "Hay muchos dones que son exclusivos del ser humano; pero en el centro de todos ellos, la raíz de la cual crece todo el conocimiento, está la capacidad para sacar conclusiones de lo que vemos a lo que no vemos."

da la teoría atómica se ha basado en el supuesto de Demócrito: *las propiedades de la materia que podemos ver se explican por las propiedades y el comportamiento de los átomos que no podemos ver.*

Ejercicio 2.1 Teoría atómica

Utilice la idea de que la materia consiste en partículas diminutas en movimiento para interpretar cada observación.
(a) La ropa húmeda tendida en una cuerda tarde o temprano se seca.
(b) Aparece humedad en el exterior de un vaso con agua helada.
(c) La evaporación de una solución de sal forma cristales.

2.2 LA TEORÍA ATÓMICA MODERNA

Robert Boyle (1661) fue el primero en proponer que los elementos no podían descomponerse en sustancias más sencillas por métodos químicos.

En 1803 John Dalton vinculó la existencia de *elementos*, sustancias que no se pueden descomponer mediante reacciones químicas en sustancias más sencillas (← *pág. 14*), con la indivisibilidad de los átomos. Un **átomo** es la partícula más pequeña de un elemento que conserva las propiedades químicas de éste. Un elemento es materia que consta de átomos de un solo tipo. En contraste, los compuestos pueden descomponerse mediante reacciones químicas en dos o más sustancias diferentes, que podrían ser elementos u otros compuestos. Por tanto, los compuestos deben contener dos o más tipos distintos de átomos (por ejemplo, en el agua se combinan átomos de hidrógeno y de oxígeno). Dalton también dijo que cada tipo de átomo debe tener sus propiedades específicas; en particular, una masa característica. Esta idea permitió a su teoría explicar las masas de diferentes elementos que se combinan en las reacciones químicas para formar compuestos. A diferencia de los conceptos anteriores relativos a los átomos, las ideas de Dalton podían servir para interpretar cuantitativamente hechos químicos conocidos.

Dos leyes conocidas en la época de Dalton resumían observaciones comprobadas pero hasta entonces no explicadas. Una se basaba en experimentos en los que los materiales iniciales se pesaban con cuidado antes de una reacción química, y los productos de la reacción se pesaban cuidadosamente después. Los resultados dieron origen a la **ley de conservación de la materia:** *en una reacción química ordinaria no hay un cambio de masa detectable.* La teoría atómica explica esta ley: la masa se conserva porque los átomos se conservan.

La segunda ley se basaba en la observación de que cuando un compuesto químico se descompone en sus elementos, las proporciones de la masa de los elementos siempre son las mismas. El agua, por ejemplo siempre contiene 1 gramo de hidrógeno por cada 8 gramos de oxígeno. La **ley de la composición constante** resume tales observaciones: *Un compuesto químico siempre contiene los mismos elementos en las mismas proporciones de masa.*

La teoría atómica *moderna* incluye las ideas originales de Dalton, modificadas para tomar en cuenta descubrimientos posteriores. La teoría atómica moderna se basa en los supuestos siguientes:

- ***Los elementos se componen de átomos, que son extremadamente pequeños.*** Las interacciones entre estas partículas químicas finales explican las propiedades de la materia.

átomo de oxígeno

átomo de carbono

- ***Todos los átomos de un elemento dado tienen las mismas propiedades químicas y contienen el mismo número de protones*** (como se describe en la sección 2.5). Los átomos de diferentes elementos tienen diferentes propiedades químicas y diferentes números de protones.

Retrato de un científico • *John Dalton (1766–1844)*

John Dalton nació cerca del cinco de septiembre de 1766 en la aldea de Eaglesfield en Cumberland, Inglaterra. Su familia era muy pobre, y su educación formal terminó cuando tenía 11 años. No obstante, era obvio que se trataba de un joven muy inteligente, y con la ayuda de patrocinadores influyentes inició una carrera docente a la edad de 12. Poco tiempo después Dalton hizo sus primeros intentos de investigación científica: la observación del clima, un interés que duraría toda su vida.

En 1793 Dalton se mudó a Manchester, Inglaterra, donde fue tutor en el New College, pero salió de ahí en 1799 para dedicarse de tiempo completo a la investigación científica. Poco tiempo después, el 21 de octubre de 1803, Dalton presentó un artículo en el que introducía su "Teoría Química Atómica" a la Sociedad Literaria y Filosófica de Manchester. Luego, Dalton dio conferencias en Londres y otras ciudades de Inglaterra y Escocia, y su reputación como científico aumentó rápidamente. En 1810 se le nombró como candidato para pertenecer a la Royal Society, la principal sociedad científica de la Gran Bretaña, el primero de muchos honores que seguirían.

John Dalton. (*University of Cincinnati*)

- ***Los compuestos se forman por la combinación química de dos o más tipos distintos de átomos.*** Los átomos se combinan en proporciones que son números enteros pequeños; por ejemplo, un átomo de A con un átomo de B, o dos átomos de A con un átomo de B, como en el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO_2).

monóxido de carbono

dióxido de carbono

- ***Los átomos son las unidades del cambio químico.*** El resultado de las reacciones químicas es sólo la combinación, separación o reacomodo de átomos. Los átomos no se crean, destruyen ni convierten en otros tipos de átomos durante una reacción química.

Aunque no fue sino hasta la década de 1860 que se acordó un conjunto coherente de masas relativas de los átomos, la idea de Dalton de que las diferentes masas de los átomos de diferentes elementos son cruciales para la química cuantitativa, fue aceptada desde principios del siglo XIX.

2.3 LOS ELEMENTOS QUÍMICOS

Cada elemento ha recibido un *nombre* único y un *símbolo* derivado del nombre. Estos nombres y símbolos se listan en las tablas al principio del libro. La primera letra de cada símbolo es mayúscula; la segunda letra, si existe, es minúscula, como en He, el símbolo del helio. Los elementos descubiertos hace mucho tienen nombres y símbolos derivados del latín u otros idiomas, como Au para el oro (de *aurum* que significa "amanecer brillante"). Los nombres de los elementos descubiertos más recientemente se derivan del lugar donde se descubrieron o de una persona o de un lugar importante (Tabla 2.1).

Los antiguos conocían nueve elementos: oro (Au), plata (Ag), cobre (Cu), estaño (Sn), plomo (Pb), mercurio (Hg), hierro (Fe), azufre (S) y carbono (C). La mayor parte de los elementos restantes se descubrió en el siglo XIX, a medida que se identificaban uno por uno en la atmósfera o en minerales de la corteza terrestre. Actual-

TABLA 2.1 **Los nombre de algunos elementos químicos**

Elemento	Símbolo	Fecha de descubrimiento	Descubridor	Derivación del nombre o símbolo
Aluminio	Al	1827	F. Wohler	*L, *alumen* (alumbre)
Berkelio	Bk	1950	G. T. Seaborg, S. G. Thompson, y A. Ghiorso	El laboratorio de Seaborg estaba en Berkeley, CA
Carbono	C		Antiguo	*L, *carbo* (carbón)
Calcio	Ca	1808	H. Davy	*L, *calx* (cal)
Cobre	Cu		Antiguo	*L, *cuprum* (de la isla de Chipre)
Hidrógeno	H	1766	H. Cavendish	**G, *hydro* (agua) y *genes* (formador)
Helio	He	1868	P. Janssen, y col. W. Ramsay (1895) en el mineral de uranio clevita	**G, *helios* (sol)
Yodo	I	1811	B. Courtois	**G, *violet*
Hierro	Fe		Antiguo	*L, *ferrum*
Oro	Au		Antiguo	*L, *aurum* (brillante)
Mercurio	Hg		Antiguo	*L, *hydrargyrum*
Mendelevio	Md	1955	A. Ghiorso, B. Harvey, G. Choppin, S. Thompson, y G. Seaborg	En honor de Dmitri Mendeleev, creador de la tabla periódica
Sodio	Na	1807	H. Davy	*L, *sodanum*
Fósforo	P	1669	H. Brand	**G, *phosphorus*
Polonio	Po	1898	M. Curie	Polonia, patria de la descubridora
Azufre	S		Antiguo	*L, *sulphurium*
Estaño	Sn		Antiguo	*L, *stannum*

*L = Latín, **G = Griego.

En la sección 2.12 describiremos la tabla periódica, una potente herramienta para comparar y contrastar las propiedades de todos los elementos.

mente se conocen 112 elementos, 90 de los cuales se dan en la Naturaleza. Los elementos restantes, como el tecnecio (Tc), neptunio (Np) y mendelevio (Md) se han creado sintéticamente desde la década de 1930 por diversos métodos refinados (y costosos). Tres elementos nuevos se han creado desde 1994 (Sección 2.8), con lo que el total de elementos conocidos asciende a 112.

Tipos de elementos

Los elementos se pueden dividir en dos categorías: metales y no metales. La gran mayoría de los elementos son metales; sólo 18 son no metales. Dado que el lector usa metales, seguramente está familiarizado con muchas de sus propiedades. Los

metales son sólidos (excepto el mercurio, que es líquido), conducen la electricidad, son dúctiles (se pueden estirar para formar alambres), son maleables (se pueden laminar) y pueden formar aleaciones (soluciones de uno o más metales en otro metal) (Figura 2.1). El hierro (Fe) y el aluminio (Al) se usan en componentes de automóviles a causa de su ductilidad, maleabilidad y costo relativamente bajo. El cobre (Cu) se usa en el cableado eléctrico porque conduce la electricidad mejor que la mayor parte de los metales. El oro (Au) se usa en los contactos eléctricos de las bolsas de aire de los automóviles, que son vitales, y en algunas computadoras porque no se corroe y es un excelente conductor eléctrico.

En contraste, con excepción del grafito, una forma alotrópica del carbono, ninguno de los **no metales** conduce la electricidad, la cual es la propiedad que los distingue principalmente de los metales. Además, los no metales son más diversos en sus propiedades físicas que los metales (Figura 2.2). A temperatura ambiente algunos no metales son sólidos (fósforo, azufre, yodo); el bromo es líquido; y otros, como el nitrógeno y el oxígeno, son gases.

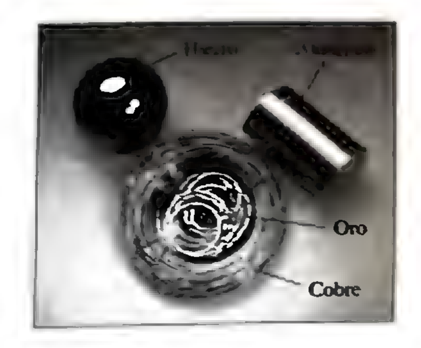
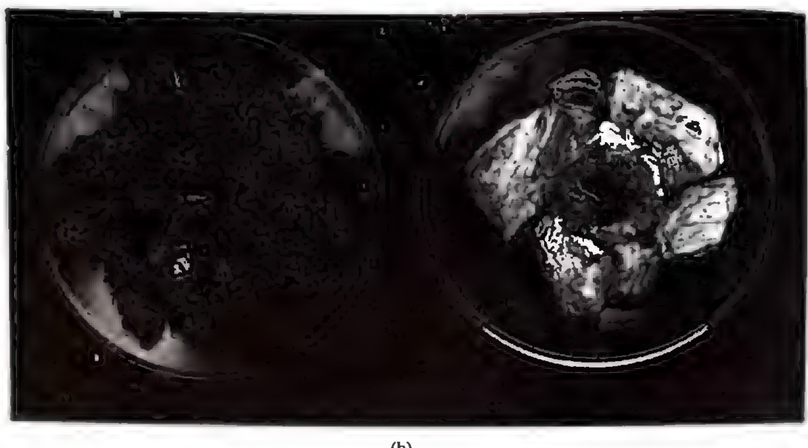


Figura 2.1 Algunos elementos metálicos —hierro, aluminio, cobre y oro. La bola de acero es en su mayor parte hierro. La varilla está hecha de aluminio. El alambre enrollado anidado dentro de un anillo de alambre de cobre es de oro. Los metales son maleables, dúctiles y conducen la electricidad. *(C.D. Winters)*

Figura 2.2 Algunos elementos no metálicos —(a) fósforo (blanco), (b) azufre (sólido amarillo), (c) bromo (líquido rojo), (d) yodo (sólido violeta) y (e) carbono (sólido negro). Los no metales no conducen la electricidad. El bromo es el único elemento no metálico que es líquido a temperatura ambiente. *(c, d, e, Larry Cameron)*

(a)



(b)

Figura 2.3 Metaloides —Cuatro de los seis metaloides: (a) boro (*arriba*) y silicio (*abajo*); (b) arsénico (*izquierda*) y antimonio (*derecha*). Los metaloides tienen propiedades metálicas y no metálicas. *(a, Chip Clark; b, C.D. Winters). Nota editorial:* Tanto el silicio como el antimonio, por su apariencia, pueden confundirse con metales.

Unos cuantos elementos —boro, silicio, germanio, arsénico, antimonio y telurio— se clasifican como **metaloides,** elementos que tienen algunas propiedades características de los metales y otras de los no metales (Figura 2.3). Por ejemplo, los metaloides no conducen la electricidad tan bien como los metales, pero no son aislantes como los no metales. Muchos metaloides son semiconductores y son fundamentales para la industria electrónica.

Los gases elementales helio (He), neón (Ne), argón (Ar), criptón (Kr), xenón (Xe) y radón (Rn) existen como átomos individuales. Otros no metales existen como moléculas. Una **molécula** es una unidad de materia que consiste en dos o más átomos unidos por un enlace químico (Sección 8.1). Las moléculas de cloro contienen dos átomos de cloro por molécula (lo que se representa como Cl_2), lo que quiere decir que las moléculas de Cl_2 son la unidad más simple del cloro gaseoso. Con la ayuda de computadoras, las moléculas se pueden dibujar de diversas formas. La representación de una molécula de Cl_2 abajo a la izquierda es un *modelo de esferas* en el que los átomos están íntimamente unidos. Este tipo de modelo es el que más se acerca a mostrar las moléculas como existen realmente. A veces, para mostrar más claramente los átomos individuales y la forma en que están conectados, usamos *modelos de esferas y varillas* como el de la derecha.

Modelo de esferas del Cl_2

Modelo de esferas y varillas del Cl_2

Moléculas diatómicas: H_2, O_2, N_2, F_2, Cl_2, Br_2 y I_2. Hay que recordar estas moléculas diatómicas porque las encontraremos muchas veces.

Las moléculas como Cl_2 que contienen dos átomos por molécula se denominan moléculas **diatómicas.** El oxígeno y el nitrógeno también existen como moléculas diatómicas, lo mismo que el hidrógeno (H_2), flúor (F_2), bromo (Br_2) y yodo (I_2).

En los metales en el estado sólido todos los átomos están muy apretados. Por ello, los metales son más densos que los no metales.

PRÁCTICA QUÍMICA

Preparación de una muestra pura de un elemento

Necesitará lo siguiente para llevar a cabo este experimento:

- dos vasos de vidrio o de plástico con una capacidad de unos 250 mL de líquido
- aproximadamente 100 mL (unas 3.5 oz) de vinagre
- jabón
- un clavo de hierro, broche para papel u otro trozo de hierro de tamaño similar
- algo abrasivo, como un trozo de lana de acero, de papel de lija o una lima para las uñas
- unos 40 o 50 cm de hilo o cordel delgado
- un poco de sal de mesa
- una lupa (opcional)
- 15 a 20 monedas de 1¢ de dólar opacas (no sirven las brillantes)

Lave el trozo de hierro con jabón, séquelo y limpie todavía más la superficie con lana de acero o una lima para uñas hasta que brille. Ate un extremo del hilo alrededor de un extremo del trozo de hierro.

Coloque los centavos en un vaso (A) y vierta en él suficiente vinagre hasta cubrirlos. Rocíe un poco de sal, agite el líquido para que entre en contacto con todas las monedas y observe lo que sucede. Cuando parezca que ya no pasa nada, vierta el líquido en el segundo vaso (B), dejando las monedas en el vaso A (es decir, decante el líquido). Suspenda el trozo de hierro del hilo de modo que quede medio sumergido en el líquido del vaso B.

Observe el trozo de hierro durante unos 10 minutos, y luego use el hilo para sacarlo del líquido. Obsérvelo detenidamente, con una lupa si la tiene. Compare la parte que se sumergió con la parte que permaneció arriba de la superficie del líquido.

1. ¿Qué pareció sucederle a los centavos?
2. ¿Cómo podría explicar lo que ocurrió a los centavos en términos de un modelo microscópico? Cite observaciones que apoyen su conclusión.
3. ¿Qué pareció sucederle al trozo de hierro?
4. Interprete el experimento en términos de un modelo microscópico, citando observaciones que apoyen sus conclusiones.
5. ¿Este método sería útil para purificar el cobre? De ser así, puede sugerir formas en que se podría usar de forma eficaz para obtener cobre de menas?

Ejercicio 2.2 Elementos

Use la tabla de la segunda de forros para contestar lo siguiente.
(a) Tres elementos derivan su nombre de planetas del Sistema Solar. Dé sus nombres y símbolos.
(b) Un elemento deriva su nombre de un estado de Estados Unidos. Nombre el elemento y dé su símbolo.
(c) Los símbolos de dos elementos son la primera letra de los apellidos de dos de los autores de este libro. El símbolo de un tercer elemento consiste en las dos primeras letras del apellido de otro autor de este libro. Identifique estos tres elementos.

molécula de oxígeno (O_2)

molécula de ozono (O_3)

Modelos de llenado de espacios (o de esferas) para O_2 y O_3.

Podemos percibir el olor del ozono en una tormenta eléctrica intensa. Los relámpagos proporcionan la energía que convierte el O_2 de la atmósfera en ozono, O_3.

El enrarecimiento excesivo del ozono estratosférico para crear un "agujero de ozono" se trata en la sección 12.11.

Los elementos oxígeno, fósforo, azufre y carbono son interesantes porque todos existen como **alótropos:** diferentes formas del *mismo* elemento en el *mismo* estado físico a la misma temperatura y presión. Los alótropos del oxígeno son O_2, a veces llamado dioxígeno, y O_3, el ozono. El dioxígeno es, por mucho, la forma alotrópica más común, uno de los principales componentes de la atmósfera. El ozono es un gas azul altamente reactivo que se detecta inicialmente por su olor acre característico. Su nombre proviene de *ozein*, una palabra griega que significa "oler".

El alótropo más común del fósforo elemental, el fósforo blanco, consiste en moléculas de cuatro átomos (tetratómicas) (P_4) en las que los átomos de P están en los

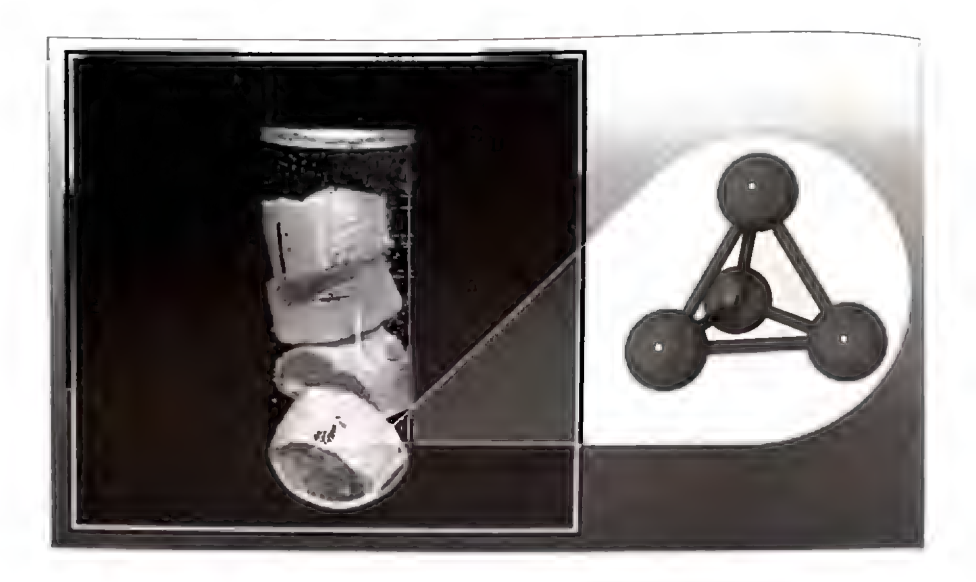


Figura 2.4 Fósforo blanco. Esta forma alotrópica del fósforo contiene moléculas de P_4; otro alótropo consiste en unidades P_4 unidas entre sí en cadenas. El fósforo negro tiene una estructura de capas en la que cada átomo de P está unido a otros tres. *(C.D. Winters)*

vértices de un tetraedro. Otros dos alótropos, el fósforo rojo y la forma negra, menos común, consisten en redes más complejas de átomos de fósforo.

El alótropo común del azufre, de color amarillo limón, consiste en moléculas S_8 con forma de corona. Cuando los anillos de S_8 se calientan por arriba de 150 °C, se abren para dar cadenas S_8, las cuales se combinan entre sí para formar hilos largos y enmarañados de átomos de S que forman un líquido viscoso parecido a un jarabe. A temperaturas todavía más altas los hilos se rompen para producir un líquido que, si se vierte lentamente en agua, forma un hilo flexible de color anaranjado rojizo, una forma alotrópica conocida como "azufre plástico".

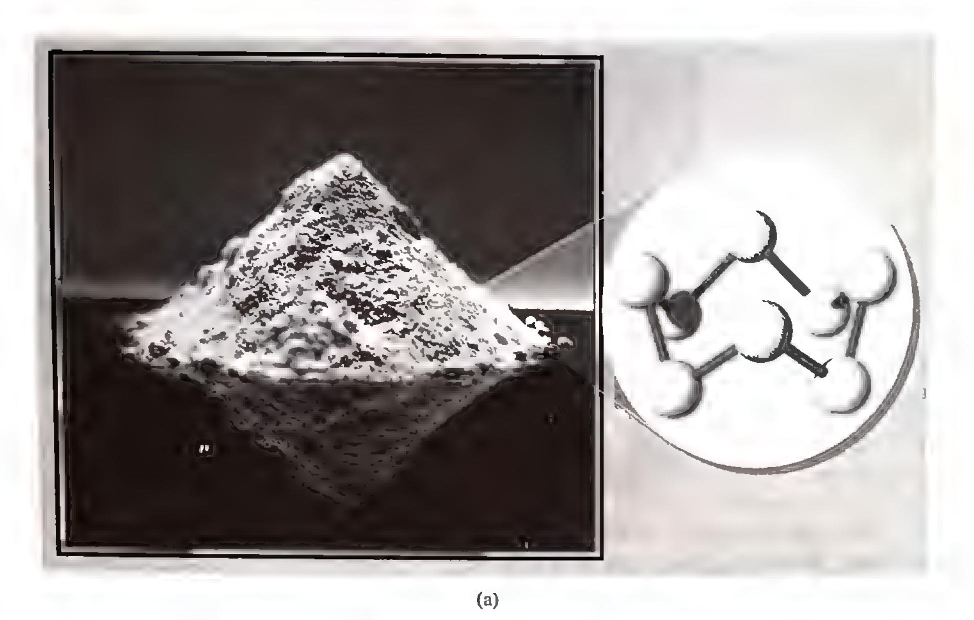
El diamante y el grafito, conocidos desde hace siglos, son dos alótropos del carbono que contienen redes extensas de átomos de carbono. Durante mucho tiempo, se consideró que el diamante y el grafito eran los únicos alótropos del carbono que tenían estructuras bien definidas. Por ello, fue una sorpresa el descubrimiento en la década de 1980 de otro alótropo del carbono en el hollín (el material negro de las llamas de las velas y en la cara inferior de las ollas que se ponen al fuego en una hoguera) y que se produce cuando materiales que contienen carbono se queman con muy poco oxígeno. El nuevo alótropo consiste en jaulas de 60 átomos de carbono y representa una nueva clase de moléculas.

Se cree que el C_{60} es la única molécula constituida por un solo tipo de átomos que forma una jaula esférica.

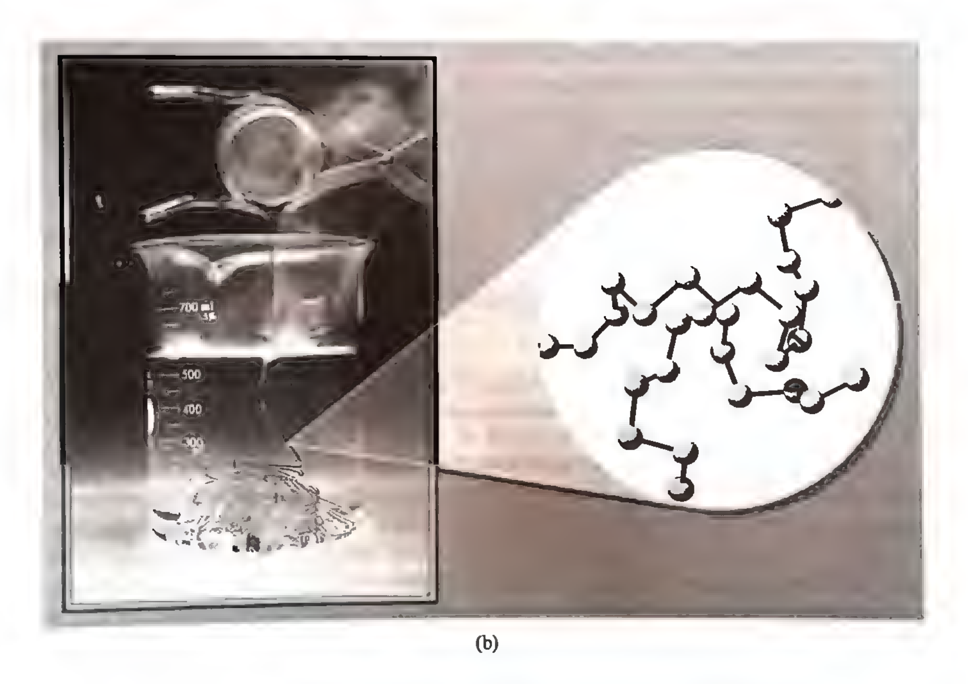
La molécula C_{60} se parece a un balón de fútbol soccer hueco formado por anillos de cinco miembros unidos a anillos de seis miembros (Figura 2.6). Esta estructura molecular de pentágonos y hexágonos de carbono recordó a sus descubridores un domo geodésico, una estructura popularizada hace años por el innovador filósofo e ingeniero estadounidense R. Buckminster Fuller. Por ello, el nombre oficial del alótropo C_{60} es buckminsterfullereno, pero los químicos a menudo lo llaman simplemente "buquibola".* (Véase el anexo Retrato de un científico".) Ahora sabemos que las buquibolas C_{60} son sólo un miembro de una gran familia molecular de jaulas de carbono con números pares de átomos, generalmente llamados "fullerenos". Algunos fullerenos tienen menos de 60 átomos de C (llamados "buquibebés"), mientras que otros tienen un número aún mayor: C_{70} y fullerenos gigantes como C_{240}, C_{540} y C_{960}.

La historia de las buquibolas es todavía más "retorcida", perdonando la expresión. Los átomos de carbono también pueden formar tubos concéntricos que semejan rollos de malla de alambre en hexágonos (como la que se usa en los gallineros). Estos *nanotubos* de una o más paredes, formados exclusivamente por átomos de carbono, son excelentes conductores eléctricos y extremadamente fuertes. Imagine las interesantísimas aplicaciones de tales propiedades, como la fabricación de buquifibras que podrían sustituir a los alambres metálicos que actualmente se usan para conducir energía eléctrica.

*N. del E. Al traducir esta obra se optó por respetar el texto original en inglés, sin embargo es necesario aclarar que en los países de habla hispana el término que se utiliza siempre para referirse a estas moléculas es el de *fullerenos*, y el de *buquibolas* sólo es común en los Estados Unidos de América.

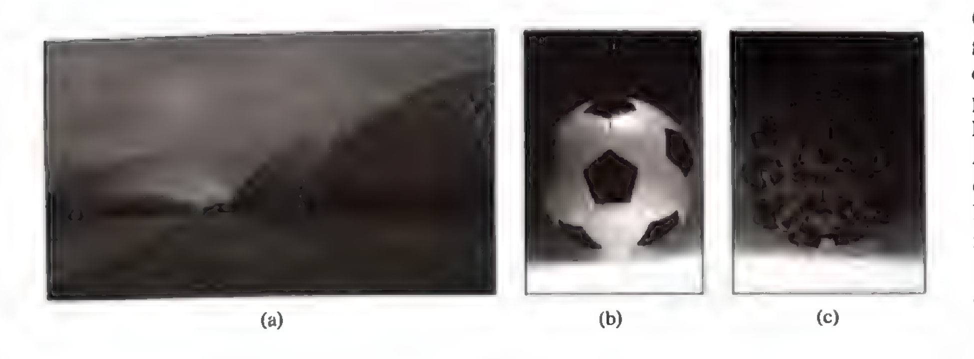


(a)



(b)

Figura 2.5 Alótropos del azufre. (a) A temperatura ambiente, el azufre es un sólido amarillo brillante. En el nivel de nanoescala, el elemento consiste en anillos ondulados de ocho átomos de azufre. (b) Al fundirse, los anillos del azufre se abren para formar largas cadenas de átomos de azufre llamadas "azufre plástico". *(C.D. Winters)*



(a) (b) (c)

Figura 2.6 Modelos de fullerenos. (a) Domos geodésicos en Elmira College, Elmira, N.Y. Los domos geodésicos, como los diseñados originalmente por R. Buckminster Fuller, contienen hexágonos y pentágonos unidos. (*Grant Heilman*) (b) Un balón de fútbol soccer es un modelo de la estructura C_{60}. (c) La molécula de fullereno C_{60}, que está formada por anillos de cinco miembros (anillos negros en el balón) y anillos de seis miembros (anillos blancos en el balón). *(C.D. Winters)*

Retrato de un científico • *Richard E. Smalley (1943–)*

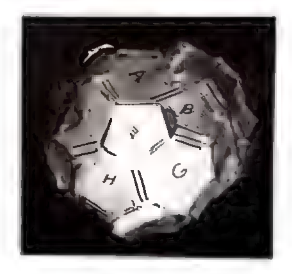
Durante varios años, las investigaciones del profesor Richard Smalley de la Rice University y sus colaboradores se concentró en los cúmulos de átomos, aglomeraciones pequeñas de diez o más átomos, y su posible aplicación a los semiconductores (Sección 15.11). Estos trabajos los llevaron a estudiar los cúmulos de átomos de carbono y, en última instancia, a los fullerenos (buquibolas) en 1985. Los investigadores estaban tratando de producir un cúmulo de átomos de carbono sin enlaces "colgantes" (no utilizados). C_{60} es exactamente ese tipo de cúmulo: una molécula sin "cabos sueltos". Desde 1985 este inmenso y nuevo campo de investigación ha dado pie a la publicación de cientos de trabajos técnicos en revistas científicas.

Cuando las pruebas experimentales verificaron la existencia de las moléculas C_{60}, Smalley armó pentágonos y hexágonos de papel esa noche en su cocina para crear un modelo de cómo los 60 átomos de carbono podían estar acomodados intactos. El modelo parecía un balón de fútbol (véase la fotografía) y resultó ser la estructura correcta. Pero, ¿qué nombre podía dársele?

Smalley recuerda cómo surgió el nombre: "...Le pregunté a Harry (Kroto) si recordaba quién había sido el arquitecto que trabajaba con domos grandes. ¿La estructura de esos domos no se parecía a una red curva de hexágonos? Él dijo que había sido Buckminster Fuller. En un dos por tres dibujamos un balón en la pizarra y gritamos, con humor al estilo Monty Python, '¡ES BUCKMINSTER FULLER ... ENO!'"* Smalley añade. "Así que nos armamos de valor y enviamos el artículo, después de añadir un párrafo al final en el que nos disculpábamos por el título y dejábamos el nombre definitivo de la molécula para que se acordara por consenso." El festivo nombre se usó en el título del trabajo de investigación presentado a la prestigiosa revista *Nature*. La revista se apresuró a aceptar las emocionantes noticias de la nueva y sorprendente forma del carbono, con todo y su frívolo título (y una fotografía de un balón de fútbol).

Richard Smalley, Harry Kroto y Robert Curl, Jr. recibieron el premio Nobel de Química de 1996 por su descubrimiento de los fullerenos.

Richard Smalley *(Paul S. Howell/Rice University)*



El modelo de papel de una buquibola creado por Richard Smalley. *(Rice University)*

**Fuente: Buckminsterfullerenes, pág. vi. W. E. Billups y M. A. Ciufolini, eds. Nueva York, VCH Publishers, 1993.*

Se han propuesto docenas de usos para los fullerenos, buquitubos y buquifibras, entre ellos: cojinetes de bolas microscópicas, baterías ligeras, nuevos lubricantes, interruptores eléctricos en nanoescala, nuevos plásticos y terapia antitumoral para pacientes de cáncer (encerrando un átomo radiactivo dentro de la jaula). Todas estas aplicaciones esperan una forma económica de producir buquibolas y otros fullerenos, el principal obstáculo para su aplicación comercial. Actualmente las buquibolas, el fullereno "más barato", cuestan unas cinco veces más que el oro.

Ejercicio 2.3 Alótropos

Un estudiante dice que el estaño y el plomo son alótropos porque ambos son metales grises opacos. ¿Por qué es errónea esta afirmación?

2.4 ESTRUCTURA ATÓMICA

La teoría atómica de Dalton nada dijo acerca de la idea de Demócrito de que los átomos tienen estructura. Es importante conocer la estructura atómica porque nos permite entender cómo y por qué los átomos se unen para formar moléculas. Por ejemplo, el hallazgo de las buquibolas fue una sorpresa, pero una vez que se encontraron sus propiedades se pudieron interpretar aplicando lo que se sabía acerca de cómo los

(a)

(b)

Figura 2.7 Un electroscopio. (a) Sin influencia eléctrica, la hoja de papel metálico pende verticalmente. (b) Una varilla de caucho que se ha frotado contra una piel peluda se acerca al bulbo del electroscopio. La carga eléctrica que se acumuló en la varilla induce una carga opuesta en el bulbo del electroscopio, y la hoja móvil diverge de la hoja estacionaria. La razón de esta observación es que la misma carga fluyó hacia las dos hojas. Puesto que las hojas se repelen, concluimos que cargas iguales se repelen. *(C.D. Winters)*

átomos de carbono se pueden vincular. Así, la noción fundamental de Demócrito de que podemos entender mejor cómo se comportan las sustancias si conocemos las estructuras de los átomos resultó ser correcta. En las próximas secciones describiremos los experimentos que apoyan la idea de que los átomos se componen de partículas todavía más pequeñas (subatómicas). La **estructura atómica** se refiere a la identidad y el acomodo de esas partículas.

Átomos divisibles

La electricidad desempeñó un papel importante en muchos de los experimentos de los que se derivó la teoría de la estructura atómica. Los antiguos egipcios fueron los primeros en observar y registrar la existencia de cargas eléctricas. Ellos se percataron de que si el ámbar se frota con lana o seda atrae objetos pequeños. Un peine atrae el cabello en un día seco a causa de su carga eléctrica. Ya se habían descubierto dos tipos de cargas eléctricas en los tiempos de Benjamín Franklin (1706-1790), quien las llamó positiva (+) y negativa (−) porque parecen ser opuestas y se neutralizan mutuamente. Experimentos con un electroscopio (Figura 2.7) muestran que *cargas iguales se repelen y cargas diferentes se atraen*. Franklin también concluyó que la carga se conserva: si una carga negativa aparece en algún punto, deberá aparecer una carga positiva de la misma magnitud en algún otro punto. Cuando frotamos una sustancia con otra se acumula una carga, lo que implica que la frotación separa las cargas positivas y negativas. Por ello, es razonable suponer que los átomos deben contener cargas positivas y negativas.

Ejercicio 2.4 Carga eléctrica

Explique por qué la acumulación de carga eléctrica que tiene lugar cuando dos sustancias se frotan una con la otra indica que los átomos contienen cargas positivas y negativas.

Radiactividad

En 1896 Henri Becquerel descubrió que una mena de uranio emitía rayos que velaban una placa fotográfica, a pesar de que la placa estaba cubierta con un papel protector de color negro. En 1898 Marie Curie y su esposo, Pierre, aislaron los nuevos

Figura 2.8 Separación de rayos α, β y γ de un elemento radiactivo mediante un campo eléctrico. Las partículas α que tienen carga positiva, son atraídas por la placa negativa, mientras que las partículas β que tienen carga negativa, son atraídas por la placa positiva. (Observe que las partículas α más pesadas, se desvían menos que las partículas β, más ligeras.) Los rayos gamma no tienen carga eléctrica y pasan entre las placas cargadas sin desviarse.

elementos polonio y radio, que también emitían el mismo tipo de rayos. El año siguiente Marie sugirió que los átomos de tales elementos emiten espontáneamente estos rayos y llamó **radiactividad** a este fenómeno.

Los elementos radiactivos pueden emitir espontáneamente tres clases distintas de radiación: rayos alfa (α), beta (β) y gamma (γ). Estas radiaciones se comportan de manera diferente cuando pasan entre placas cargadas eléctricamente, como se muestra en la figura 2.8. Los rayos alfa y beta se desvían, mientras que los rayos gamma pasan en línea recta. La desviación por las placas cargadas puede explicarse si se supone que los rayos alfa tienen una carga positiva y los rayos beta tienen una carga negativa. Las partículas alfa se desvían menos, así que deben ser más pesadas que las partículas beta. Los rayos gamma no tienen masa ni carga detectables: se comportan como rayos de luz. Si los átomos radiactivos pueden disgregarse para producir partículas subatómicas, debe haber algo más pequeño dentro del átomo.

2.5 PARTÍCULAS SUBATÓMICAS

Electrones

Se obtuvieron más pruebas de que los átomos se componen de partículas subatómicas en experimentos realizados con tubos de vidrio de construcción especial llamados tubos de rayos catódicos. Casi todo el aire se extrae de estos tubos y se sella en cada extremo un electrodo metálico (Figura 2.9). Cuando se aplica un voltaje suficientemente alto a los electrodos, un haz de rayos fluye del electrodo negativo al positivo. Estos rayos, llamados rayos catódicos, viajan en línea recta, son atraídos por placas con carga positiva, pueden ser desviados por un campo magnético, proyectan sombras nítidas, pueden calentar objetos metálicos al rojo vivo, y hacen que los gases y materiales fluorescentes brillen. Cuando los rayos catódicos inciden en una pantalla fluorescente, la energía transferida hace que se emita luz en forma de pequeños destellos. Así, las propiedades de los rayos catódicos son las de un haz de partículas con carga negativa, cada una de las cuales produce un destello cuando incide sobre una pantalla fluorescente. Sir Joseph John Thomson sugirió que los rayos catódicos consisten en las mismas partículas que antes se habían denominado **electrones** y que se había sugerido eran los portadores de la electricidad.

En 1897 Thomson usó un tubo de rayos catódicos de diseño especial (Figura 2.10) para aplicar simultáneamente campos eléctricos y magnéticos a un haz de rayos catódicos. Equilibrando el campo eléctrico con el campo magnético y utilizando las leyes básicas de la electricidad y el magnetismo, Thomson calculó la *relación* ma-

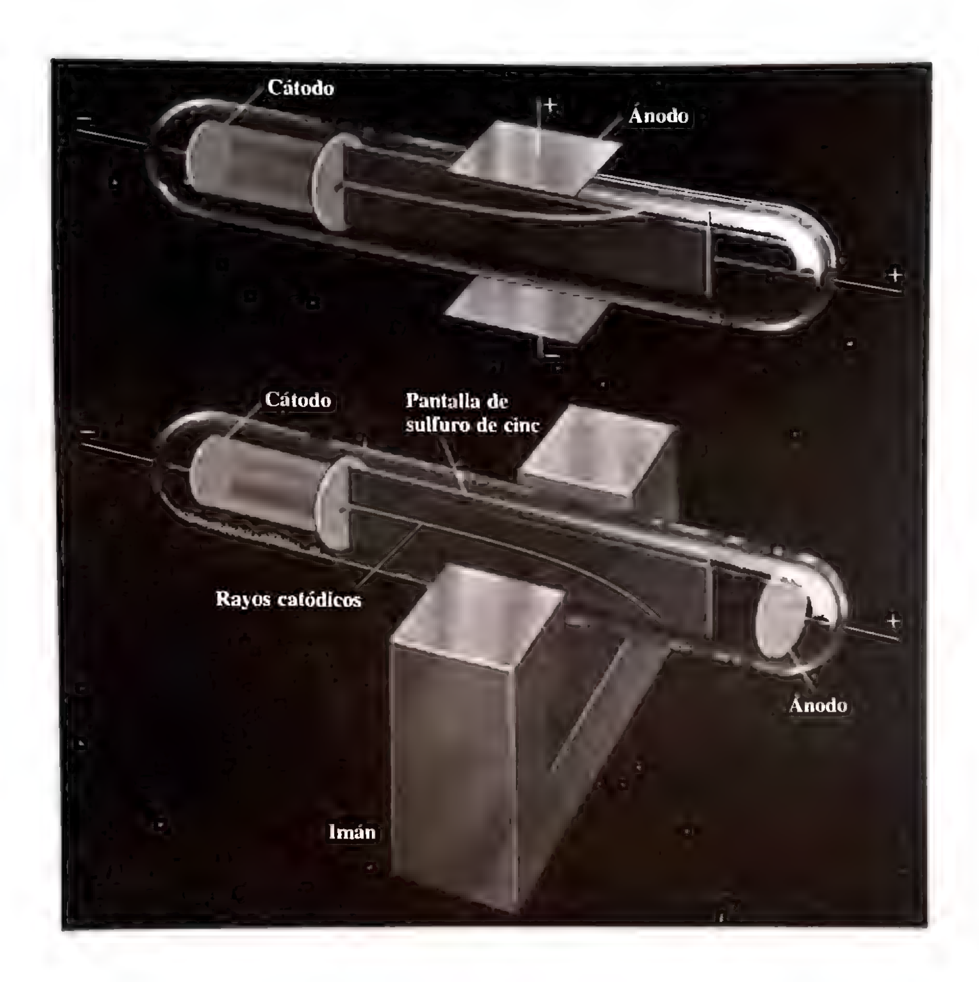


Figura 2.9 Desviación de un rayo catódico por un campo eléctrico (*arriba*) y por un campo magnético (*abajo*). Cuando se aplica un campo eléctrico externo, el rayo catódico se desvía hacia el polo positivo. Cuando se aplica un campo magnético el rayo catódico se desvía de su trayectoria, que normalmente es recta, y sigue una trayectoria curva. En ambos casos, la curvatura está relacionada con la masa de las partículas de los rayos catódicos y la magnitud del campo.

sa/carga para los electrones del haz de rayos catódicos: 5.60×10^{-9} gramos por coulomb (g/C). El coulomb, C, es una unidad fundamental de carga eléctrica.

Thomson obtuvo la misma relación masa/carga en experimentos independientes con 20 metales distintos y varios elementos gaseosos diferentes en el tubo de rayos catódicos. Estos resultados sugirieron que los electrones están presentes en todos los tipos de materia y que, cabe suponer, existen en los átomos de todos los elementos. Sin embargo, Thomson no pudo determinar de forma independiente ni la masa ni la carga del electrón.

La desviación de los rayos catódicos por placas cargadas sirve para crear la imagen de un cinescopio de televisión o de la pantalla de TRC (tubo de rayos catódicos) de una computadora.

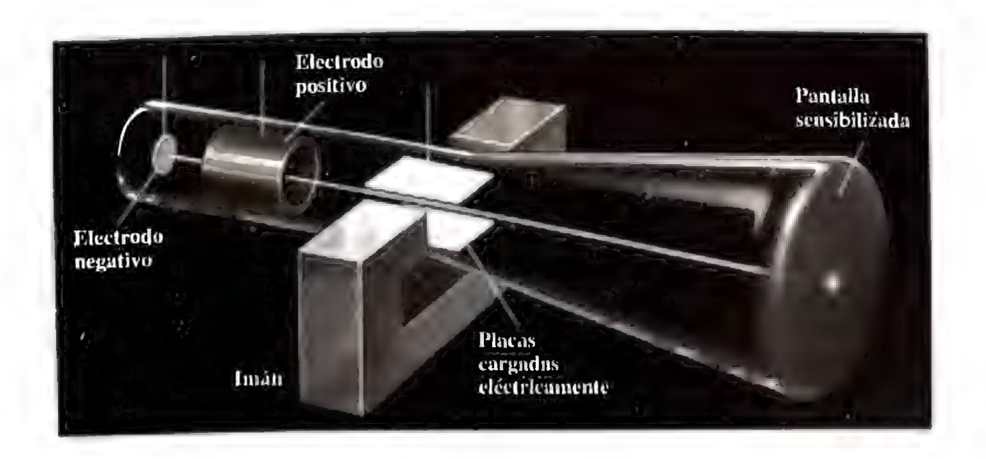


Figura 2.10 Experimento de Thomson para medir la relación carga/masa del electrón. Un haz de electrones (rayos catódicos) pasa por un campo eléctrico y un campo magnético. El experimento se diseña de modo que el campo eléctrico haga que el haz se desvíe en una dirección, mientras que el campo magnético desvía el haz en la dirección opuesta. Si se equilibran los efectos de estos campos, se puede determinar la relación carga/masa del electrón.

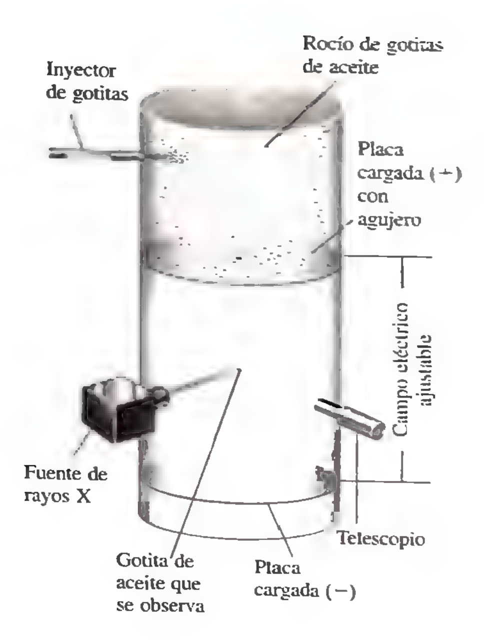


Figura 2.11 Experimento de la gota de aceite de Millikan. Diminutas gotitas de aceite caen a través del agujero de la placa superior y bajan lentamente en el aire. Los rayos X hacen que las moléculas de aire cedan electrones a las gotitas de aceite, que adquieren una carga negativa. A partir de la masa conocida de las gotitas y del voltaje aplicado con el cual las gotitas cargadas se mantuvieron estacionarias, Millikan pudo calcular las cargas de las gotitas.

Catorce años después, Robert Andrews Millikan midió ingeniosamente la carga de un electrón con el aparato que se muestra en la figura 2.11. Se rociaron diminutas gotitas de aceite en una cámara. A medida que se asentaban lentamente en el aire, las gotas se exponían a rayos X, que causaban la transferencia de electrones de las moléculas de gas del aire a las gotitas. Utilizando un telescopio pequeño para observar una gotita individual, Millikan ajustaba la carga eléctrica de placas situadas arriba y abajo de la gotita de modo que la atracción electrostática equilibrara perfectamente la atracción gravitacional y la gota quedara suspendida inmóvil. A partir de ecuaciones que describen estas fuerzas, Millikan calculaba la carga de la gotita. Diferentes gotitas tenían diferentes cargas, pero Millikan encontró que cada carga era un múltiplo entero de la carga más pequeña. Esa carga más pequeña era 1.60×10^{-19} C. Millikan supuso que ésa era la unidad fundamental de carga, la carga de un electrón. A partir de este valor y de la relación masa/carga determinada por Thomson, se podía calcular la masa de un electrón: $(1.60 \times 10^{-19}\ \text{C}) \times (5.60 \times 10^{-9}\ \text{g/C}) = 8.96 \times 10^{-28}$ g. El valor más exacto aceptado actualmente para la masa es de 9.109389×10^{-28} g, y el valor aceptado actualmente para la carga del electrón es de $-1.60217733 \times 10^{-19}$ C. Esta carga se representa como -1 cuando se usa con electrones, átomos y otras partículas en la nanoescala.

El problema de desafío conceptual PC-2.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

En el apéndice B.2 se ofrece un repaso de la notación científica, que se usa para representar números muy pequeños o muy grandes como potencias de 10. Por ejemplo, 0.000001 es 1×10^{-6} y 2,000,000 es 2×10^{6}.

Otros experimentos proporcionaron pruebas adicionales de que el electrón es una partícula fundamental de materia al demostrar que las partículas beta emitidas por los elementos radiactivos tienen las mismas propiedades que los rayos catódicos, que son flujos de electrones.

Protones

Los **iones** son átomos o grupos de átomos que tienen carga positiva o negativa. Los iones positivos se forman cuando átomos neutros pierden uno o más electrones; los iones negativos se forman cuando se agregan electrones adicionales a átomos neutrales (Sección 3.4).

Las pruebas experimentales de la existencia de una partícula fundamental positiva se obtuvieron de estudios de los llamados rayos positivos, que se observaron en un tubo de rayos catódicos especial (Figura 2.12). A voltajes altos, se forman rayos catódicos en cualquier tubo de rayos catódicos. Los electrones de esos rayos chocan con átomos gaseosos en el tubo, desalojan electrones de átomos neutrales y convierten así los átomos en partículas con carga positiva llamados **iones** positivos. Los iones son

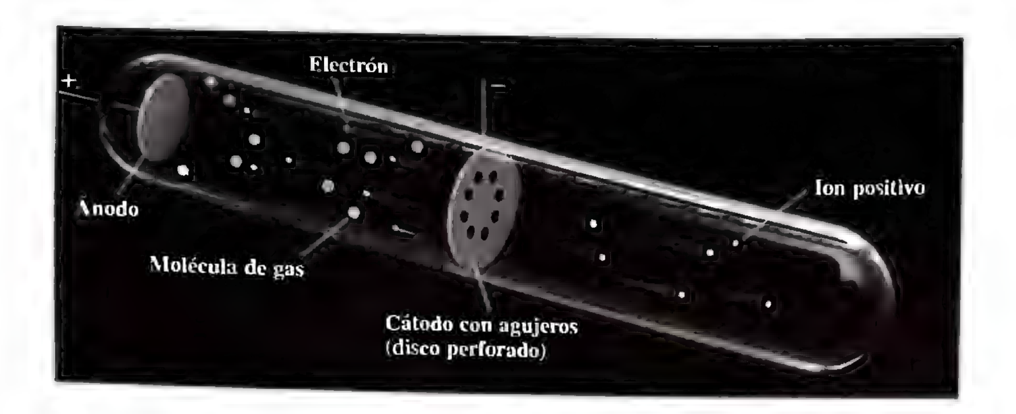


Figura 2.12 Tubo de rayos catódicos con cátodo perforado. Los electrones chocan con moléculas de gas y producen iones positivos, que son atraídos hacia el cátodo, que es negativo. Algunos de los iones positivos pasan a través de los agujeros y forman un rayo positivo. Al igual que los rayos catódicos, los rayos positivos son desviados por los campos eléctricos y magnéticos, pero mucho menos para un valor dado del campo porque los iones positivos son mucho más pesados que los electrones.

atraídos hacia una placa con carga negativa, lo que confirma que deben estar constituidos por partículas con carga positiva. Pero, ¿qué causa la carga positiva?

La respuesta se obtuvo al reconocer que cada gas empleado en el tubo da una relación masa/carga diferente para sus partículas con carga positiva. Los gases más densos tienen relaciones masa/carga más grandes que los más ligeros (a diferencia de los rayos catódicos, que tienen la misma relación masa/carga sin importar de qué gas se trate. La relación masa/carga más pequeña se obtiene con hidrógeno, lo que indica que el hidrógeno proporciona las partículas positivas con masa más pequeña.

Al aumentar la masa, la relación masa/carga aumenta para una cantidad de carga dada.

Se consideró que las partículas de hidrógeno eran las partículas fundamentales con carga positiva de la estructura atómica y se les llamó **protones** (de una palabra griega que significa "el primario"). Por otros experimentos se sabe que la masa del protón es de 1.672623×10^{-24} g, unas 1800 veces la masa de un electrón. La carga de un protón ($+1.60217733 \times 10^{-19}$ C) tiene la misma magnitud, pero signo opuesto, que la carga de un electrón. La carga del protón se designa como +1 cuando se habla de átomos, iones o moléculas.

Neutrones

Puesto que los átomos son eléctricamente neutros, deben contener números iguales de protones y electrones. Sin embargo, la mayor parte de los átomos neutros tienen masas mayores que la suma de las masas de sus protones y electrones. Esta masa adicional indica que debe haber partículas subatómicas con masa pero sin carga. Puesto que esas partículas no tienen carga, fue difícil detectarlas. No fue sino hasta 1932, muchos años después del descubrimiento del protón, que James Chadwick ideó un ingenioso experimento que detectó las partículas neutrales usándolas para desalojar protones de una cera; luego él detectó los protones (Figura 2.13). Las partículas subatómicas neutrales se llaman **neutrones;** no tienen carga eléctrica y tienen una masa de $1.6749286 \times 10^{-24}$ g, casi igual a la masa del protón.

En 1920 Ernest Rutherford propuso que el núcleo podría contener una partícula sin carga con una masa cercana a la del protón.

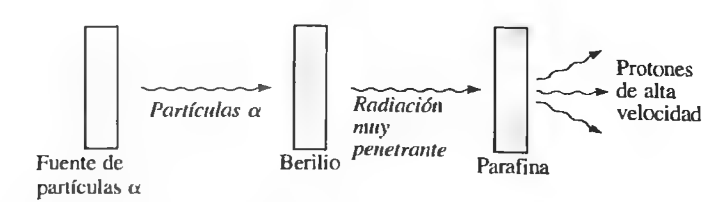


Figura 2.13 Descubrimiento experimental del neutrón. Chadwick se dio cuenta de que sólo una partícula neutra con una masa cercana a la del protón podría desalojar de la parafina protones con la energía medida. Los neutrones son la radiación muy penetrante que sale del berilio.

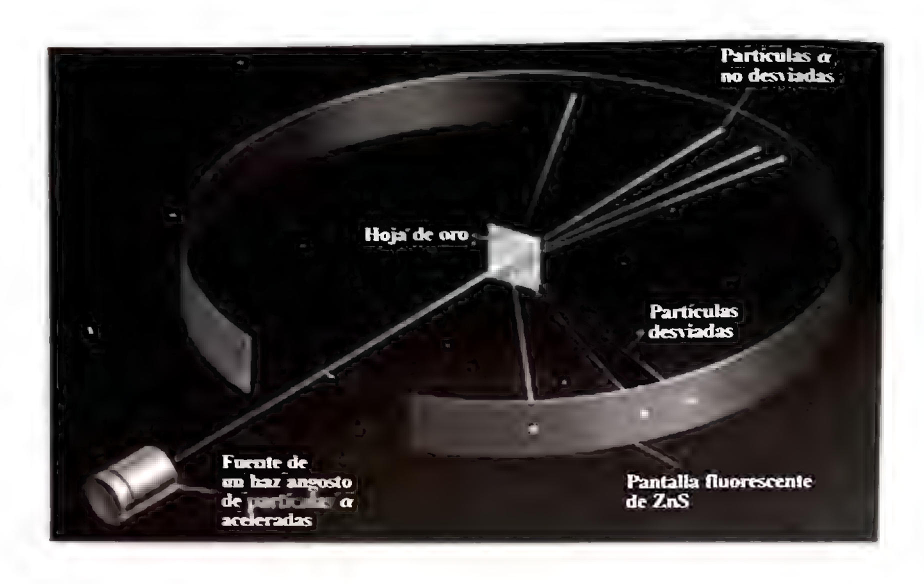


Figura 2.14 El experimento de Rutherford. Un haz de partículas α, con carga positiva, se dirigió hacia un trozo de hoja de oro muy delgada. Se usó una pantalla fluorescente recubierta con sulfuro de cinc (ZnS) para detectar las partículas que atravesaban la hoja o eran desviadas por ella. La mayor parte de las partículas pasaba en línea recta. Algunas eran desviadas un poco, y unas cuantas se desviaban hacia atrás. (Se muestra una pantalla fluorescente circular por sencillez; en realidad, se usó una pantalla móvil más pequeña.)

2.6 EL ÁTOMO NUCLEAR

Una vez que se supo que existían partículas subatómicas, la siguiente pregunta que los científicos querían contestar era, ¿cómo están dispuestas esas partículas en un átomo? A principios del siglo XX J. J. Thomson había propuesto que un átomo era una esfera con carga positiva en la cual estaban incrustados miles de electrones. Alrededor de 1910 Ernest Rutherford (1871-1937) decidió probar el modelo atómico de Thomson. Ya antes, Rutherford había descubierto que los rayos alfa son partículas con carga positiva con la misma masa que los átomos de helio y una carga de +2. Él razonó que, si el modelo atómico de Thomson era correcto, un haz de las partículas alfa, con masa relativamente grande, se desviaría muy poco al atravesar los átomos de una lámina muy delgada de oro. El colaborador de Rutherford, Hans Geiger, y un joven estudiante, Ernest Marsden, prepararon el aparato que se muestra de forma diagramática en la figura 2.14 y observaron lo que sucedía cuando las partículas alfa chocaban con el papel de oro. Casi todas las partículas lograban pasar sin desviarse, pero Geiger y Marsden se asombraron al ver que unas cuantas se desviaban con ángulos grandes, ¡y algunas prácticamente rebotaban! Rutherford describió este inesperado resultado diciendo, "Era casi tan creíble como si hubiéramos disparado un proyectil [de artillería] de 15 pulgadas a una hoja de papel y el proyectil rebotara y nos golpeara".

Las partículas alfa son cuatro veces más pesadas que los átomos más ligeros, que son los átomos de hidrógeno.

Geiger inventó posteriormente el contador Geiger para detectar emisiones radiactivas.

Experimentos anteriores, como la determinación de la carga del electrón por Millikan, se habían diseñado cuidadosamente para dar un resultado deseado. El experimento de Rutherford era una de esas sorpresas emocionantes (⇐ *pág. 4*). La única forma de explicar este comportamiento era desechar el modelo de Thomson y concluir que toda la carga positiva y la mayor parte de la masa del átomo está concentrada en una región muy pequeña (Figura 2.15). Rutherford llamó **núcleo** a este diminuto centro atómico. Sólo una región así podía ser lo bastante densa y con una carga tan alta como para repeler una partícula alfa. A partir de sus resultados, Rutherford, Geiger y Marsden calcularon que la carga positiva del núcleo de oro era del orden de 100 ± 20, y que el radio nuclear era de cerca de 10^{-12} centímetros (cm). Los valores aceptados actualmente son una carga de +79 y un radio de unos 10^{-12} cm. Esto hace al núcleo unas 100,000 veces *más pequeño* que el átomo. La mayor parte del volu

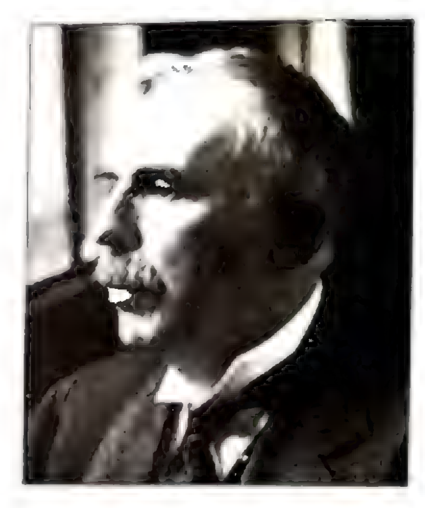
(Este texto continúa en la págin

Retrato de un científico • *Ernest Rutherford (1871–1937)*

Lord Rutherford, una de las personas más interesantes en la historia de la ciencia, nació en Nueva Zelanda en 1871, pero acudió a la Universidad de Cambridge en Inglaterra para obtener su doctorado en física en 1895. Su propósito original era estudiar las ondas de radio y hacer su fortuna en ese campo para poder casarse con su prometida en Nueva Zelanda. Sin embargo, su profesor en Cambridge, J. J. Thomson, lo convenció para trabajar en el recién descubierto fenómeno de la radiactividad. Rutherford descubrió la radiación alfa y beta mientras se encontraba en Cambridge. En 1899 Rutherford se mudó a la McGill University en Canadá, donde demostró que la radiación alfa consiste en núcleo de helio y que la radiación beta consiste en electrones. Por estos trabajos recibió el premio Nobel de Química en 1908.

En 1903 Rutherford y su joven esposa visitaron a Pierre y Marie Curie en París, en el día mismo en que Madame Curie recibió su doctorado en física (véase el capítulo 19). Esa noche, durante una fiesta, Pierre Curie sacó un tubo recubierto con una sustancia fosforescente que contenía una gran cantidad de un compuesto radiactivo de radio en solución. La sustancia fosforescente brillaba intensamente por la radiación emitida por el radio. Rutherford dijo después que la luz era tan brillante que podía ver claramente que las manos de Pierre Curie estaban "en un estado muy inflamado y doloroso a causa de la exposición a los rayos del radio".

En 1919 Rutherford regresó a Cambridge y asumió el puesto que antes había ocupado J. J. Thomson. Rutherford no sólo estuvo a cargo de trabajos muy importantes en física y química, sino que también guió los trabajos de no menos de diez futuros ganadores del premio Nobel.



Ernest Rutherford. (*University of Cincinnati*)

Figura 2.15 Interpretación de Rutherford de los resultados del experimento efectuado por Geiger y Marsden.

men del átomo está ocupada por electrones. De algún modo, los electrones negativos ocupan un espacio afuera del núcleo, pero su distribución exacta era totalmente desconocida para Rutherford y otros científicos de su época. Ahora ya se entiende bien esa distribución y es el tema del capítulo 8.

En síntesis, hay tres constituyentes subatómicos primarios: protones, electrones y neutrones. Los protones y neutrones forman el núcleo y dan cuenta de la mayor parte de la masa de un átomo y de toda su carga positiva. El radio nuclear es unas 100,000 veces más pequeño que el del átomo mismo. Los electrones con carga negativa que están fuera del núcleo ocupan la mayor parte del volumen del átomo, pero contribuyen con muy poca masa. Un átomo neutro no tiene carga eléctrica neta ya que el número de electrones afuera del núcleo es igual al número de protones en su interior. Para los químicos, los electrones son las partículas subatómicas importantes porque son la primera parte de un átomo que entra en contacto con otro átomo. Los electrones determinan en gran medida cómo se combinan los átomos para formar compuestos químicos.

Ejercicio 2.5 **Descripción de los átomos**

Si un átomo tuviera un radio de 100 metros, llenaría aproximadamente un estadio de fútbol. ¿Qué tamaño tendría el radio del núcleo de semejante átomo? ¿Qué objeto tiene más o menos ese tamano?

2.7 LOS TAMAÑOS DE LOS ÁTOMOS Y LAS UNIDADES CON QUE SE REPRESENTAN

El Sistema Internacional de unidades (o unidades SI) es el sistema de medición recomendado oficialmente en la ciencia. Se deriva del sistema métrico y se describe en el apéndice C. Aquí presentamos las unidades de masa, longitud y volumen. Introduciremos otras unidades conforme se vayan necesitando en capítulos posteriores.

Los átomos son extremadamente pequeños. Una cucharadita de agua contiene unas tres veces más átomos que el número de cucharaditas de agua contenidas en el Océano Atlántico. Para expresar el tamaño de un objeto en la macroescala (por ejemplo, el de usted mismo) en Estados Unidos, daríamos el peso en libras y la estatura en pies y pulgadas.* Las libras, pies y pulgadas forman parte de un sistema de medición empleado en Estados Unidos, pero en casi ningún otro lugar del mundo. Casi todos los países usan el **sistema métrico** de unidades para registrar e informar mediciones. El sistema métrico es un sistema decimal que ajusta el tamaño de las unidades básicas multiplicándolas o dividiéndolas por múltiplos de 10.

En el sistema métrico, su peso, o masa, se daría en kilogramos. La **masa** de un objeto es una medida fundamental de la cantidad de materia que hay en ese objeto. La unidad métrica para la masa son los *gramos* o múltiplos o fracciones de gramos. Los prefijos enumerados en la tabla 2.2 se usan con todas las unidades métricas. Un *kilogramo*, por ejemplo, es igual a 1000 gramos y es de un tamaño apropiado para medir la masa de las personas. Por ejemplo, los autores de este libro pesan 80 kg, 79 kg y 77 kg respectivamente.

Con objetos mucho más pequeños que las personas, se usan prefijos que representan potencias negativas de 10. Por ejemplo, 1 *mili*gramo es igual a 1×10^{-3} g.

$$1\ \textit{mili}\text{gramo (mg)} = \frac{1}{1000} \times 1\ \text{g} = 0.001\ \text{g} \quad \text{o sea} \quad 1 \times 10^{-3}\ \text{g}$$

Aunque los átomos individuales son demasiado pequeños para pesarse, los químicos saben, gracias a experimentos, que la masa de un átomo es del orden de 1×10^{-22} g.

*En términos estrictos, la libra no es una unidad de masa, sino más bien de *peso*. El peso de un objeto depende de la fuerza de gravedad local. Si llevamos el objeto al espacio o a otro planeta, su peso será diferente del que tiene en la Tierra, aunque su masa seguirá siendo la misma. Sin embargo, cuando las mediciones se efectúan en la superficie terrestre, esta distinción entre masa y peso generalmente no es útil.

TABLA 2.2 Prefijos selectos del sistema métrico

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo
mega	M	10^6	1 megatón = 1×10^6 toneladas
kilo	k	10^3	1 kilogramo (kg) = 1×10^3 g
deci	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 0.1 m
centi	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 0.01 m
mili	m	10^{-3}	1 milímetro (mm) = 0.001 m
micro	μ	10^{-6}	1 micrometro (μm) = 1×10^{-6} m
nano	n	10^{-9}	1 nanómetro (nm) = 1×10^{-9} m
pico	p	10^{-12}	1 picometro (pm) = 1×10^{-12} m

Por ejemplo, una muestra de cobre que pesa un *nano*gramo (1 ng = 1×10^{-9} g) contiene unos 9×10^{12} átomos de cobre. Las balanzas de laboratorio más sensibles pueden pesar muestras de cerca de 0.0000001 g (1×10^{-7} g, o 0.1 μg).

Su estatura en unidades métricas se daría en *metros*, la unidad métrica de longitud. Los autores de este libro de texto miden 1.93 m, 1.83 m y 1.83 m de estatura. Es posible que usted sea más o menos alto que esto, pero los átomos y moléculas distan mucho de ser tan grandes. Su tamaño a menudo se informa en *pico*metros (1 pm = 1×10^{-12} m).

El radio de un átomo representativo mide sólo entre 30 y 300 pm. Por ejemplo, el radio de un átomo de cobre es de 128 pm. Para tener una idea de estas dimensiones, considere cuántos átomos de cobre se necesitarían para formar una hilera de átomos de cobre que apenas se tocan mutuamente a lo largo del diámetro de una moneda de un centavo de dólar, una distancia de 1.90×10^{-2} m. Esta distancia puede calcularse en picometros empleando un factor de conversión basado en 1 pm = 1×10^{-12} m. Un **factor de conversión** es una relación entre dos unidades de medición que se deduce de la igualdad entre las unidades y que se usa de la manera siguiente.

Tamaños relativos del núcleo atómico y de un átomo.

$$\text{Datos dados} \times \frac{\text{unidades de datos deseadas}}{\text{unidades de datos dadas}} = \text{respuesta en las unidades deseadas}$$

↑ factor de conversión ↓

$$1.90 \times 10^{-2}\,\cancel{m} \times \frac{1\ \text{pm}}{1 \times 10^{-12}\,\cancel{m}} = 1.90 \times 10^{10}\ \text{pm}$$

Observe que las unidades (metros) se cancelan, dejando las de la respuesta correcta (pm).

Todo factor de conversión se puede usar de dos maneras. Acabamos de convertir metros en picometros usando

$$\frac{1\ \text{pm}}{1 \times 10^{-12}\ \text{m}}$$

Podemos convertir picometros en metros invirtiendo el factor de conversión, como en la conversión

$$8.70 \times 10^{10}\,\cancel{\text{pm}} \times \frac{1 \times 10^{-12}\ \text{m}}{1\,\cancel{\text{pm}}} = 8.70 \times 10^{1}\ \text{m}$$

TABLA 2.3 Algunas igualdades de unidades comunes

Longitud: Unidad SI, metro (m)	
1 kilómetro	= 1000 metros = 0.62137 millas
1 metro	= 100 centímetros
1 centímetro	= 10 milímetros
1 nanómetro	= 1×10^{-9} metro
1 picometro	= 1×10^{-12} metro
1 pulgada	= 2.54 centímetros (exactamente)
1 angstrom	= 1×10^{-10} metro
Volumen: Unidad SI, metro cúbico (m^3)	
1 litro (L)	= 1×10^{-3} m^3 = 1000 mL
	= 1000 cm^3 = 1.056710 cuartos
1 galón	= 4.00 cuartos
Masa: Unidad SI, kilogramo (kg)	
1 kilogramo	= 1000 gramos
1 gramo	= 1000 miligramos
1 libra	= 453.59237 gramos = 16 onzas
1 tonelada (métrica)	= 1000 kilogramos
1 tonelada (estadounidense)	= 2200 libras

El número de átomos de cobre que se necesitan para ocupar el diámetro de un centavo de dólar, 1.90×10^{-2} m, se puede calcular usando un factor de conversión que vincule una distancia en picometros con el diámetro de un átomo de cobre. El diámetro de un átomo de Cu es dos veces el radio, 2×128 pm = 256 pm. Por tanto,

$$1.90 \times 10^{10} \text{ pm} \times \frac{1 \text{ átomo de Cu}}{256 \text{ pm}} = 7.42 \times 10^{7} \text{ átomos de Cu}$$

¡Se requieren 74 millones de átomos de cobre para cubrir la distancia requerida!

Para poner este número en perspectiva, mil personas, cada una de ellas contando un átomo de cobre por segundo sin interrupción, tardarían casi *21 horas* para contar este número de átomos (si pudieran). ¡Los átomos en verdad son pequeños!

Esta forma de usar las unidades para resolver cálculos químicos se conoce como análisis dimensional. Los factores de conversión son la base del análisis dimensional, una técnica de resolución de problemas muy utilizada que se cubre con detalle en el apéndice A.3.

En química, las unidades de masa más utilizadas son el kilogramo, el gramo y el miligramo. Las unidades de longitud más utilizadas son el centímetro, el milímetro y el nanómetro. La relación de estas unidades entre sí y con algunas otras unidades se da en la tabla 2.3.

El ejemplo 2.1 ilustra el uso del análisis dimensional en un problema de conversión de unidades. Observe que en este ejemplo, y en todo el libro, la respuesta se da antes de la explicación de cómo se obtuvo la respuesta. Le **recomendamos** sobremanera que primero intente resolver el problema por su cuenta. Luego, verifique si su respuesta coincide con la correcta. Si no es así, inténtelo de nuevo. *Luego*, lea la explicación para averiguar por qué su razonamiento difiere del de los autores. Si su respuesta es correcta, pero su razonamiento es diferente de la explicación, tal vez haya descubierto una nueva forma de resolver el problema.

Ejemplo de resolución de problemas 2.1 Distancias en nanoescala

Los "buquitubos" son fullerenos con paredes sencillas que, según se informa, tienen un diámetro de 11 angstroms (Å) y una longitud de 100 μm (micrometros). Exprese esas distancias en nanómetros y también en picometros. 1.0 Å = 1.0×10^{-10} m; 1.0 μm = 1.0×10^{-6} m.

Respuesta Diámetros: 1.1 nm y 1.1×10^3 pm: longitudes: 1.0×10^5 nm y 1.0×10^8 pm.

Explicación Utilizamos los factores de conversión dados en el problema y los de la tabla 2.3 para calcular la respuesta. En el caso de los angstroms, pasamos por metros para convertir en nanómetros (1.0×10^{-9} m) y luego en picometros (1.0 pm = 1.0×10^{-12} m). Establecemos el factor de conversión de modo que se cancelen las unidades de angstroms, dejando metros como la unidad.

$$11\,\cancel{\text{Å}} \times \frac{1.0 \times 10^{-10}\text{ m}}{1.0\,\cancel{\text{Å}}} = 1.1 \times 10^{-9}\text{ m}$$

La conversión de metros en nanómetros (1.0 nm = 1.0×10^{-9} m) es el siguiente paso, seguido del cambio a picometros. Los factores de conversión correctos son 1 nm por cada 1.0×10^{-9} m y 1.0 pm por cada 1.0×10^{-12} m

$$1.1 \times 10^{-9}\,\cancel{\text{m}} \times \frac{1.0\text{ nm}}{1.1 \times 10^{-9}\,\cancel{\text{m}}} = 1.1\text{ nm de diámetro}$$

$$1.1 \times 10^{-9}\,\cancel{\text{m}} \times \frac{1.0\text{ pm}}{1.0 \times 10^{-12}\,\cancel{\text{m}}} = 1.1 \times 10^{3}\text{ pm de diámetro}$$

En lo que sigue combinamos los pasos individuales en una sola ecuación matemática. Con este método es más fácil verificar que la respuesta contenga las unidades correctas, y es más fácil introducir el cómputo en una calculadora. Sin embargo, observe que las conversiones individuales son las mismas que antes.

$$11\,\cancel{\text{Å}} \times \underbrace{\frac{1.0 \times 10^{-10}\,\cancel{\text{m}}}{1.0\,\cancel{\text{Å}}}}_{\text{Å a m}} \times \underbrace{\frac{1.0\text{ nm}}{1.0 \times 10^{-9}\,\cancel{\text{m}}}}_{\text{m a nm}} = 1.1\text{ nm}$$

Podemos efectuar conversiones de micrometros a nanómetros y picometros de la misma forma, pasando por metros.

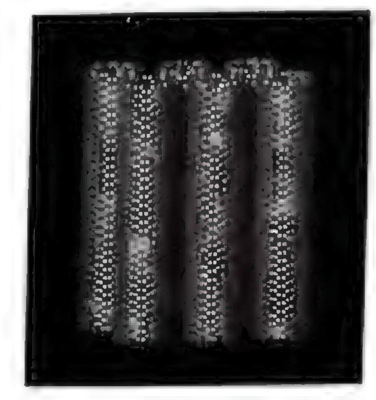
$$100\,\cancel{\text{micrometros}} \times \frac{1.0 \times 10^{-6}\,\cancel{\text{m}}}{1.0\,\cancel{\text{micrometros}}} \times \frac{1\text{ nm}}{1.0 \times 10^{-9}\,\cancel{\text{m}}} = 1.0 \times 10^{5}\text{ nm}$$

$$100\,\cancel{\text{micrometros}} \times \frac{1.0 \times 10^{-6}\,\cancel{\text{m}}}{1.0\,\cancel{\text{micrometros}}} \times \frac{1.0\text{ pm}}{1.0 \times 10^{-12}\,\cancel{\text{m}}} = 1.0 \times 10^{8}\text{ pm}$$

Práctica de resolución de problemas 2.1

Realice las conversiones siguientes usando factores basados en las igualdades de la tabla 2.3:
(a) 650 mg a kilogramos
(b) 4.8×10^{-8} m^3 a mililitros

Al trabajar con los ejemplos de resolución de problemas de este libro, le sugerimos tapar primero la respuesta y la explicación con una hoja de papel y resolver el problema por su cuenta.



Fullerenos tubulares. *(Biosym Technologies/Science Photo Library)*

La tabla 2.3 también muestra las relaciones del litro (L) y el mililitro (mL) —las unidades de volumen más comunes en química— con otras unidades de volumen. Hay 1000 mL en 1 L. Un litro es un poco más grande que un cuarto de galón, y la cucharadita de agua que mencionamos al principio de esta sección tiene un volumen de unos 5 mL. *Los químicos a menudo usan los términos mililitro y centímetro cúbico (o "cc") indistintamente porque son equivalentes* (1 mL = 1 cm^3).

Como se ilustro en el ejemplo de resolución de problemas 2.2, lo mejor es escribir dos o más pasos de un cálculo de análisis dimensional como una sola ecuación e introducirlos en una calculadora como un solo cálculo.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 2.2 Unidades de volumen

En un análisis químico, un químico usa 30 μL (microlitros) de muestra para un análisis ($1\ \mu L = 1 \times 10^{-6}$ L). Exprese este volumen en cm^3 y en mL.

Respuesta $3.0 \times 10^{-2}\ cm^3$; 3.0×10^{-2} mL

Explicación Necesitamos usar factores de conversión basados en dos igualdades para convertir microlitros en mililitros: $1\ \mu L = 1 \times 10^{-6}$ L y 1 L = 1000 mL. Multiplicamos los factores de conversión para cancelar μL y L, dejando sólo mL.

$$30\ \cancel{\mu L} \times \frac{1 \times 10^{-6}\ \cancel{L}}{1\ \cancel{\mu L}} \times \frac{1000\ mL}{1\ \cancel{L}} = 3.0 \times 10^{-2}\ mL$$

Puesto que 1 mL y 1 cm^3 son equivalentes, el tamaño de la muestra se puede expresar también como $3.0 \times 10^{-2}\ cm^3$.

Práctica de resolución de problemas 2.2

El nivel de colesterol medido en la sangre de un paciente es de 165 mg/dL. Exprese este valor en g/L [1 decilitro (dL) = 1×10^{-1} L].

Dispositivos para medir el volumen de líquidos. *(C.D. Winters)*

2.8 ISÓTOPOS

En experimentos realizados a principios del siglo XX se observó que los *átomos del mismo elemento tienen el mismo número de protones en el núcleo*. Este número se denomina **número atómico** y se denota con el símbolo Z. En la tabla periódica que está al principio del libro, el número atómico de cada elemento se da arriba del símbolo del elemento. Por ejemplo, el cobre tiene un núcleo que contiene 29 protones, así que su número atómico es 29 (Z = 29); el plomo (Pb) tiene 82 protones en el núcleo, así que el número atómico del plomo es 82.

Así como la altura es relativa, y se basa en el nivel del mar como estándar de referencia (altura cero), se ha establecido una escala de masas atómicas relativa a un estándar. Este estándar es la masa de un átomo de carbono que tiene seis protones y seis neutrones en su núcleo. Por definición, ese átomo tiene una masa de exactamente 12 **unidades de masa atómica** (12 uma). *La masa de todos los demás elementos se establece relativa a esta masa.* Así, por ejemplo, los experimentos revelan que un átomo de oro, en promedio, es 16.4 veces más pesado que un átomo de carbono, así que un átomo de oro tiene una masa promedio de 16.4×12.0 uma = 197 uma.

1 unidad de masa atomica (uma) = 1/12 la masa de un átomo de carbono que tiene seis protones y seis neutrones en el núcleo.

Se han determinado experimentalmente las masas de las partículas subatómicas fundamentales en uma (Tabla 2.4). Observe que el protón y el neutrón tienen masas muy cercanas a 1 uma, mientras que la masa del electrón es unas 1800 veces menor.

TABLA 2.4 Propiedades de las partículas subatómicas

Partícula	Masa		Carga
	Gramos	Unidades de masa atomica	
Electrón	9.109389×10^{-28}	0.0005485799	−1
Protón	1.672623×10^{-24}	1.007276	+1
Neutrón	1.674929×10^{-24}	1.008665	0

Una vez establecida una escala relativa de masas atómicas, podemos estimar la masa de cualquier átomo cuya composición nuclear conozcamos. El protón y el neutrón tienen masas tan cercanas a 1 uma que en general podemos hacer caso omiso de la diferencia. Los electrones son tan ligeros que incluso un número grande de ellos no afecta considerablemente la masa del átomo. Por tanto, para aproximar la masa de un átomo sumamos sus números de protones y neutrones. Esta suma, llamada **número de masa** de ese átomo *en particular*, se denota con el símbolo A. Por ejemplo, un átomo de cobre que tiene 29 protones y 34 neutrones en su núcleo tiene un número de masa, A, de 63. Un átomo de plomo que tiene 82 protones y 126 neutrones tiene $A = 208$. Con esta información, un átomo de composición conocida, como este átomo de plomo, se puede representar con la notación

$$^{A}_{Z}X \quad \begin{array}{l} \leftarrow \text{Número de masa} \\ \leftarrow \text{Símbolo del elemento} \\ \leftarrow \text{Número atómico} \end{array} \quad \rightarrow \; ^{208}_{82}\text{Pb}$$

Puesto que cada elemento se identifica con su propio símbolo y número atómico exclusivo, el símbolo también nos dice cuál es el número atómico, así que el subíndice Z es opcional. Por ejemplo, el átomo de cobre que acabamos de describir tendría el símbolo $^{63}_{29}Cu$ o sólo ^{63}Cu o cobre 63. Diríamos simplemente "cobre 63".

El número de neutrones se calcula restando Z a A.

Cada elemento tiene un número atómico único.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 2.3 Núcleos atómicos

El yodo 127 es importante en la medicina de diagnóstico porque se concentra en la glándula tiroides, donde su cantidad puede detectarse y utilizarse para medir la actividad de dicha glándula. ¿Cuántos neutrones hay en un átomo de yodo con número de masa 127?

Respuesta Hay 74 neutrones.

Explicación La tabla de elementos (segunda de forros) muestra que el número atómico del yodo (I) es 53. Por tanto, el átomo tiene 53 protones en el núcleo. Puesto que el número de masa del átomo es la suma de los números de protones y neutrones en el núcleo,

$$\text{Número de masa} = \text{número de protones} + \text{número de neutrones}$$
$$127 = 53 + \text{número de neutrones}$$
$$\text{Número de neutrones} = 127 - 53 = 74$$

Práctica de resolución de problemas 2.3

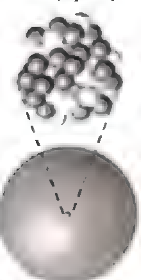
(a) ¿Qué número de masa tiene un átomo de fósforo que tiene 16 neutrones?
(b) ¿Cuántos protones, neutrones y electrones hay en un átomo de neón 22 neutral?
(c) Escriba el símbolo del isótopo que tiene 82 protones y 125 neutrones.

Las masas atómicas se determinan ahora experimentalmente empleando espectrómetros de masas. La figura 2.16 ilustra el uso de un espectrómetro de masas para determinar las masas atómicas de átomos de neón. Los iones neón 22 más pesados se desvían menos que los iones neón 21 y neón 20, más ligeros, lo que permite separar los iones de diferentes masas. Sus masas se calculan a partir de sus cargas, la intensidad del campo magnético y el voltaje acelerador.

Aunque la masa de un átomo es aproximadamente igual a su número de masa, la masa real no es un número entero. Por ejemplo, la masa real de un átomo de oro 196 es de 195.9231 uma, un poco menos que el número de masa de 196.

La masa real de un átomo es un poco menor que la suma de las masas de sus protones, neutrones y electrones. La diferencia, llamada defecto de masa, tiene que ver con la energía que une las partículas nucleares, tema que trataremos en el capítulo 19.

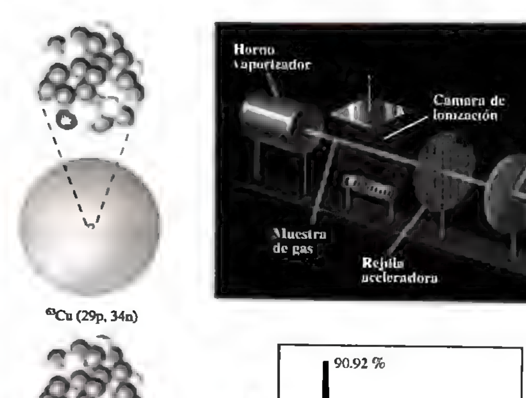
Un análisis por espectrometría de masas de la mayor parte de los elementos que se dan en la Naturaleza revela que no todos los átomos de un elemento tienen el mismo número de masa. Por ejemplo, todos los átomos de silicio de los *chips* para



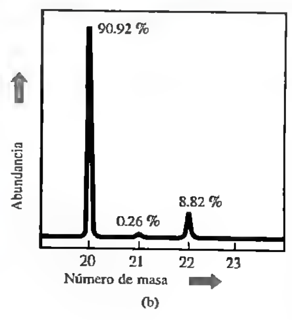
^{63}Cu (29p, 34n)

^{65}Cu (29p, 36n)

Isótopos de cobre. Los átomos de cobre 63 y cobre 65 contienen 29 protones cada uno; los átomos de cobre 63 tienen 34 neutrones, y los de cobre 65, 36 neutrones.



(a)



(b)

Figura 2.16 Espectrómetro de masas y espectro de masas. (a) Una muestra gaseosa se vaporiza y se introduce en un tubo en el que se ha hecho el vacío. Un haz de electrones ioniza el gas desalojando electrones de los átomos o moléculas neutros. Una rejilla con carga negativa acelera los iones positivos hacia el resto del aparato. Las ranuras bloquean todos los iones, con excepción de un haz angosto, el cual entra en un campo magnético perpendicular a su trayectoria. Cada ion sigue una trayectoria curva determinada por su relación masa/carga. Un detector determina el ángulo en el que se desvió cada clase de ion. (b) Resultado de separar los iones formados por los diferentes isótopos del neón en un espectrómetro de masas. El pico principal corresponde al isótopo más abundante, neón-20. La altura del pico indica el porcentaje de abundancia relativa de los isótopos, como se indica.

computadora tienen 14 protones, pero algunos núcleos de silicio tienen 14 neutrones, otros tienen 15 y otros más tienen 16. Así, el silicio natural (número atómico 14) siempre es una mezcla de átomos de silicio 28, silicio 29 y silicio 30. Tales átomos diferentes del *mismo* elemento se denominan isótopos. Los **isótopos** son átomos que tienen el *mismo* número atómico (*Z*) pero diferentes números de masa (*A*). Todos los isótopos de silicio tienen 14 protones; eso es lo que hace que sean átomos de silicio Pero esos isótopos difieren en su número de masa porque tienen diferente número de neutrones.

Dos elementos distintos no pueden tener el mismo número atómico. Si dos átomos difieren en su número de protones, son átomos de diferentes elementos; si sólo difieren en su número de neutrones, son isótopos.

Frederick Soddy, el ayudante de Ernest Rutherford, acuñó el término "isótopo" para describir las diferentes formas del mismo elemento.

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 2.4 Isótopos

El cobre tiene dos isótopos, uno con 34 neutrones y el otro con 36 neutrones. Dé los números de masa y notaciones de esos isótopos.

Respuestas Los números de masa son 63 y 65. Los símbolos son $^{63}_{29}$Cu y $^{65}_{29}$Cu.

Explicación El cobre tiene un número atómico de 29, así que tiene 29 protones nucleares. Por tanto, los números de masa de los dos isótopos son

Isótopo 1: Cu = 29 protones + 34 neutrones = 63 (cobre-63)
Isótopo 2: Cu = 29 protones + 36 neutrones = 65 (cobre-65)

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS*

Los elementos más nuevos y pesados

¿Cuántos elementos se conocen? La respuesta depende del año en que se hace la pregunta. Desde 1994 se han sintetizado tres elementos nuevos —los números 110, 111 y 112— lo que eleva a 112 el total de elementos conocidos. La creación de estos elementos más nuevos es una historia de ciencia de vanguardia hecha por un equipo de investigadores internacionales que trabajan en Darmstadt, Alemania, en la Sociedad de Investigación sobre Iones Pesados (GSI).

Los investigadores de la GSI han sintetizado los elementos 107 a 112 bombardeando núcleos de plomo 208 o bismuto 209 durante dos a tres semanas con un haz de núcleos cuyos números atómicos van del 24 (Cr) al 30 (Zn) (véase la tabla). Los núcleos con los que se bombardea tienen la energía exacta para combinarse con los núcleos de plomo 208 o de bismuto 209 y formar átomos del nuevo elemento más neutrones. Los núcleos más ligeros, con carga positiva, se deben acelerar a velocidades que les confieren la energía correcta para superar la carga positiva repulsiva de los núcleos objetivos de Pb o Bi.

La energía de las partículas bombardeadoras debe ser muy exacta: si es demasiado alta, la combinación se divide en dos núcleos más ligeros; si es demasiado baja, no hay combinación. Cuando se forman átomos de un elemento nuevo, se separan del haz mediante campos eléctricos y magnéticos a lo largo de un separador de iones pesados de 11 m. Se requieren detectores muy avanzados y ultrasensibles porque los nuevos átomos no se producen en grandes cantidades. Por ejemplo, una operación de dos semanas produjo apenas cuatro átomos del elemento 110, y se requirieron 18 días para crear tres átomos del elemento 111.

A pesar de tener tan pocos átomos para trabajar, los investigadores pudieron identificar los nuevos elementos por la energía de las partículas alfa que emiten al sufrir desintegración radiactiva para dar núcleos con número atómico más bajo.

El equipo GSI espera extender aún más el número de elementos conocidos bombardeando plomo 208 con germanio 76 para obtener el elemento 114, y bismuto 209 con zinc 70 o germanio 76 para obtener el 113 y el 115, respectivamente.

***Fuente:** *M. Freemantle: "Heavy-Ion Research Institute Explores Limits of Periodic Table",* Chemical & Engineering News, *13 de marzo de 1995, pág. 37; y 26 de febrero de 1996, pág. 6.*
M. Rouhi: "Element 112: New Element Made from Zinc and Lead", Chemical & Engineering News, *26 de febrero de 1996, pág. 6.*

Elementos creados en GSI

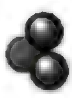
Partícula que bombardea (haz)	Núcleo objetivo	Número atómico del elemento nuevo	Número de masa del elemento nuevo	Creación del nuevo elemento
Cr-54	Bi-209	107	262	Feb. 1981
Fe-58	Pb-208	108	265	Mar. 1984
Fe-58	Bi-209	109	266	Sept. 1982
Ni-62	Pb-208	110	269	Nov. 1994
Ni-64	Bi-209	111	272	Dic. 1994
Zn-70	Pb-208	112	277	Feb. 1996

Si colocamos el número atómico abajo a la izquierda y el número de masa arriba a la izquierda tenemos ${}^{63}_{29}Cu$ y ${}^{65}_{29}Cu$.

Práctica de resolución de problemas 2.4

El magnesio natural tiene tres isótopos con 12, 13 y 14 neutrones, respectivamente. Dé los números de masa y notaciones de esos tres isótopos.

Generalmente nos referimos a un isótopo específico dando su número de masa (por ejemplo, ${}^{238}_{92}U$, U-238). Pero algunos isótopos tienen nombres y símbolos propios a causa de su importancia, como los isótopos del hidrógeno, todos los cuales tienen un solo protón. Cuando ésta es la única partícula nuclear el elemento se llama



Núcleo de hidrógeno · Núcleo de deuterio · Núcleo de tritio

Isótopos de hidrógeno. El hidrógeno, deuterio y tritio contienen un protón. El hidrógeno no tiene neutrones; el deuterio y el tritio tienen uno y dos neutrones, respectivamente.

$^{238}_{92}U$, $^{2}_{1}H$ y $^{3}_{1}H$ también se escriben como uranio 238 (U-238), hidrógeno 2 (H-2), e hidrógeno 3 (H-3), respectivamente.

simplemente "hidrógeno". Con un neutrón y un protón presentes, el isótopo $^{2}_{1}H$ se llama deuterio o hidrógeno "pesado" (símbolo, D). Si hay dos neutrones presentes, tenemos $^{3}_{1}H$, o tritio (símbolo, T).

Ejercicio 2.6 Alótropos e isótopos

Un estudiante de su clase de química le dice que el nitrógeno 14 y el nitrógeno 15 son alótropos porque son formas del mismo elemento. ¿Cómo refutaría esta aseveración?

2.9 ISÓTOPOS Y PESO ATÓMICO

Como se describió en el ejemplo 2.4, el cobre tiene dos isótopos que se dan en la Naturaleza, cobre 63 y cobre 65. Estos dos isótopos tienen masas atómicas de 62.9296 uma y 64.9278 uma, respectivamente. En una colección macroscópica de átomos de cobre naturales, la masa promedio de los átomos no es 63 uma (todo cobre 63) ni 65 uma (todo cobre 65). Más bien, la masa atómica promedio es un valor intermedio que depende de la proporción de cada isótopo en la mezcla, misma que puede determinarse con un espectrómetro de masas. La masa atómica promedio es análoga a la masa promedio de las personas que están en una habitación; depende de la proporción de personas pesadas y ligeras en la habitación.

La proporción de átomos de cada isótopo en una muestra natural de un elemento se denomina **abundancia porcentual,** el porcentaje de átomos de un isótopo *dado.*

El concepto de porcentaje se usa ampliamente en química y vale la pena repasarlo aquí. Por ejemplo, nuestra atmósfera contiene 78% de nitrógeno y 22% de oxígeno. Y aunque aparentemente las monedas de un centavo de dólar son de cobre, podría ser una sorpresa enteramos de que todos los centavos estadounidenses acuñados después de 1982 sólo tienen realmente 2.4% de cobre; el resto es cinc.

El impuesto al valor agregado, las propinas a los meseros y las baratas en las tiendas usan porcentajes. Por ejemplo, supongamos que compra $130 de mercancías en una tienda en la que el impuesto al valor agregado local es del 5.0%. Esto implica que hay que pagar $5 por cada $100 de mercancía adquirida. La palabra "porciento" significa literalmente por cada 100, o partes por 100 partes. Un impuesto del 5.0% implica $5 de impuesto/$100 gastados. Calculamos el impuesto al valor agregado que debemos pagar por nuestras compras multiplicando su precio por el valor del porcentaje dividido entre 100. El impuesto por la venta es de $6.50:

Multiplicar por 0.05 o por 0.95 equivale a multiplicar por 5/100 o por 95/100, respectivamente.

$$\$130\ \text{gastado} \times \frac{\$5\ \text{de impuesto}}{\$100\ \text{gastado}} = \$6.50\ \text{de impuesto}$$

Observe que los "$ gastado" se cancelan, dejando "$ de impuesto", la unidad que queremos. El factor de conversión en un cálculo de porcentaje siempre es el valor del porcentaje dividido entre 100.

Centavos estadounidenses. Parte de la superficie del centavo anterior a 1982 de la izquierda se ha eliminado para mostrar que la moneda es de cobre sólido. El centavo posterior a 1982 de la derecha muestra el relleno interior de cinc, cubierto por una capa delgada de cobre *(C D. Win ers)*

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 2.5 Aplicación de porcentajes

Actualmente, los centavos estadounidenses tienen 2.40% de cobre y 97.60% de cinc. ¿Qué masa de cada elemento está presente en un centavo que pesa 2.485 g?

Respuesta 0.0596 g Cu; 2.425 g Zn

Explicación Comencemos por calcular la masa de cobre. Su porcentaje, 2.40% de cobre, implica que cada 100 g de centavos contiene 2.40 g de cobre.

$$2.485\ \text{g de centavos} \times \frac{2.40\ \text{g de cobre}}{100\ \text{g de centavos}} = 0.0596\ \text{g de cobre}$$

El porcentaje de cinc se calcula de la misma manera, utilizando el factor de conversión de 97.60 g de cinc por cada 100 g de centavos.

$$2.485 \text{ g } \cancel{\text{de centavos}} \times \frac{97.70 \text{ g de cinc}}{100 \text{ g } \cancel{\text{de centavos}}} = 2.425 \text{ g de cinc}$$

También podíamos haber obtenido este valor directamente considerando que las masas de cinc y cobre sumadas deben dar la masa del centavo. Por tanto,

$$2.485 \text{ g de centavos} = 0.0596 \text{ g de cobre} + x \text{ g cinc}$$

Despejando x, la masa de cinc, obtenemos 2.485 g − 0.0596 g = 2.425 g de cinc.

La suma de los porcentajes de una muestra debe ser 100.

Práctica de resolución de problemas 2.5

Muchos dispositivos de calefacción como los secadores del cabello contienen alambre Nicromo, una aleación que contiene 80% de níquel y 20% de cromo, y que se calienta cuando una corriente eléctrica lo atraviesa. Si un dispositivo calefactor contiene 75 g de alambre de Nicromo, ¿cuántos gramos de níquel y cuántos gramos de cromo contiene?

Volvamos a la abundancia porcentual de los isótopos, que para cada isótopo presente en una muestra se calcula como sigue:

$$\text{Abundancia porcentual} = \frac{\text{Número de átomos de un isótopo dado}}{\text{Número total de átomos de todos los isótopos de ese elemento}} \times 100\%$$

La tabla 2.5 contiene información acerca de la abundancia porcentual de los isótopos naturales de hidrógeno, boro y bromo. La abundancia porcentual y la masa isotópica de cada isótopo pueden servir para calcular la masa promedio de los átomos de ese elemento. El **peso atómico** de un elemento es la masa promedio de una muestra representativa de átomos del elemento, expresada en unidades de masa atómica.

El boro, por ejemplo, es un elemento relativamente raro que está presente en compuestos empleados en detergentes para ropa, antisépticos moderados y vajillas Pyrex. El boro tiene dos isótopos naturales: B-10, con una masa de 10.0129 uma y una abundancia del 19.91%, y B-11, con una masa de 11.0093 uma y una abundancia del 80.09%. Para expresar sus abundancias porcentuales de otra manera, si pudiéramos contar 10,000 átomos de boro de una muestra natural "promedio", 1991 de ellos serían B-10, con una masa de 10.0129 uma, y 8009 de ellos serían B-11, con

TABLA 2.5 **Masas de los isótopos estables de algunos elementos**

Elemento	Símbolo	Peso atómico	Número de masa	Masa isotópica	Abundancia porcentual
Hidrógeno	H	1.00794	1	1.007825	99.9855
	D		2	2.0141022	0.0145
Boro	B	10.811	10	10.012939	19.91
			11	11.009305	80.09
Bromo	Br	79.904	79	78.918336	50.69
			81	80.916289	49.31

1 uma = 1/12 la masa de un átomo de carbono 12.

Tal vez se pregunte por qué optamos por interpretar 19.91% como 1991 átomos en 10,000 átomos en lugar de 19.91 átomos de B-10 en 100 átomos de boro. La razón es que quisimos evitar fracciones de átomos, así que aumentamos la escala de la proporción para basarla en 10,000 átomos y obtener números enteros de átomos.

El término "peso atómico" es de uso tan común que es aceptado, aunque en realidad es una masa, no un peso.

El problema de desafío conceptual PC-2.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

una masa de 11.0093 uma. El peso atómico de un elemento se obtiene de los datos de abundancia porcentual, como se ilustra con el cálculo siguiente para el boro. La masa de cada isótopo se multiplica por su abundancia porcentual expresada como fracción decimal.

$$\begin{aligned}\text{Peso atómico} &= (\text{abundancia porcentual de B-10})\ (\text{masa isotópica de B-10})\\ &\quad + (\text{abundancia porcentual de B-11})\ (\text{masa isotópica de B-11})\\ &= (19.91\%)\ (10.0129\ \text{uma}) + (80.09\%)\ (11.093\ \text{uma})\\ &= (0.1991)\ (10.0129\ \text{uma}) + (0.8009)\ (11.0093\ \text{uma})\\ &= 10.81\ \text{uma}\end{aligned}$$

Así pues, el peso atómico es un tipo especial de promedio que toma en cuenta la proporción de cada componente, no la media aritmética ordinaria en la que los valores simplemente se suman y luego se dividen entre el número de valores.

Se ha determinado el peso atómico de cada elemento estable y ésas son las masas que aparecen en las tablas al principio del libro. En la tabla periódica, el cuadrito de cada elemento contiene el número atómico (número de protones), el símbolo y el peso atómico.

Por ejemplo, la entrada de la tabla periódica para el cobre:

29	*Número atómico*
Cu	*Símbolo*
63.546	*Peso atómico*

Ejercicio 2.7 Peso atómico

Verifique que el peso atómico del litio es de 6.941 uma, dada la siguiente información:

$^{6}_{3}$Li, masa = 6.015121 uma, abundancia porcentual = 7.500%
$^{7}_{3}$Li, masa = 7.016003 uma, abundancia porcentual = 92.50%

Ejercicio 2.8 Abundancia isotópica

El magnesio presente en la Naturaleza contiene tres isótopos: magnesio 24 (78.70%), magnesio 25 (10.13%) y magnesio 26 (11.17%). Efectúe una *estimación* sencilla del peso atómico del magnesio y compárela con el peso de la media *aritmética* de las masas atómicas. ¿Cuál es mayor? ¿Por qué?

Ejercicio 2.9 Abundancia porcentual

Considere el peso atómico exacto del boro, 10.811 uma. Si sólo conociera este valor y [illegible] abundancias porcentuales, presente argumentos que apoyen la afirmación de que [illegible] porcentual de cada uno de los dos isótopos de boro no puede ser del 50%.

2.10 CANTIDADES DE SUSTANCIAS: EL MOL

Ya antes mencionamos el tamaño tan extremadamente pequeño de los átomos: son demasiado pequeños como para verse directamente o pesarse aun en la balanza más sensible. Sin embargo, al trabajar con sustancias químicas resulta útil saber cuántos átomos, moléculas u otras unidades en nanoescala de un elemento o compuesto te-

nemos. Diez gramos de litio, el metal menos denso, es una cantidad muy diferente de un elemento que 10 gramos de plomo; hay muchos más átomos de litio que de plomo en estas muestras. Puesto que los átomos y moléculas son muy pequeños (el nivel de nanoescala), es más fácil manejar un gran número de ellos (el nivel de macroescala) que trabajar con uno o dos a la vez. Por ello, los químicos han definido una unidad cómoda de materia que contiene un número conocido de partículas. Esta unidad de conteo químico se denomina **mol.**

La palabra "mol" al parecer fue acuñada alrededor de 1896 por Wilhelm Ostwald, quien derivó el término de la palabra del latín *moles*, que significa un "montón" o una "pila". El mol, cuyo símbolo es también **mol,** se define como la cantidad de sustancia que contiene tantos átomos, moléculas, iones u otras unidades de nanoescala como átomos hay en *exactamente* 12 g del isótopo de carbono 12. Así, un mol es un montón o una pila de material que contiene un número dado de partículas en la nanoescala.

Un mol de carbono pesa 12.01 g, no exactamente 12 g. La diferencia se debe al hecho de que el carbono en la Naturaleza contiene carbono 12 (98.89%) y carbono 13 (1.11%). Un mol de carbono 12 pesa exactamente 12 g.

El punto esencial para entender el mol es que *un mol siempre contiene el mismo número de partículas*, sin importar de qué sustancia se trate. Pero, ¿cuántas partículas hay en un mol? Muchos experimentos ingeniosos realizados con el correr de los años han establecido que ese número es

$$1 \text{ mol} = 6.0221367 \times 10^{23} \text{ partículas}$$

El mol es la conexión entre los mundos de la macroescala y la microescala, lo visible y lo que no se puede ver directamente.

El número de partículas en un mol se conoce comúnmente como **número de Avogadro** en honor de Amedeo Avogadro (1776-1856), un físico (y abogado) italiano que concibió la idea básica pero nunca determinó el número; la determinación experimental vino después. El valor del número de Avogadro nada tiene de especial; se determina sobre una base relativa definiendo el mol como el número de partículas que hay en exactamente 12 g de carbono 12. Si se hubiera definido el mol en términos de 10 g de carbono, el número de Avogadro tendría un valor diferente. Resulta interesante que en la década de 1980 el número se modificó al valor actual (antes era 6.022045×10^{23}) como resultado de la nueva instrumentación y de mejores mediciones. Incluso los valores numéricos e ideas más fundamentales de la ciencia están sometidos a un escrutinio constante.

El nombre completo de Avogadro era nada más Lorenzo Romano Amedeo Carlo Avogadro di Quarequa e di Cerreta.

Una dificultad para comprender el número de Avogadro es su tamaño. Podría ser útil escribirlo con todos sus dígitos, así

$$6.022 \times 10^{23} = 602{,}200{,}000{,}000{,}000{,}000{,}000{,}000$$

o como 602,200 × 1 millón × 1 millón × 1 millón. También podría ser útil pensar en lo siguiente: si virtiéramos sobre los Estados Unidos continentales el número de Avogadro de malvaviscos, ¡éstos cubrirían el país con una capa de más de 650 millas de espesor! O bien, si pudiéramos repartir un mol de centavos de dólar equitativamente entre todos los hombres, mujeres y niños de Estados Unidos, tan solo la parte que le tocaría a una persona bastaría para pagar la deuda nacional de ese país (cerca de \$3 billones, o $\$3 \times 10^{12}$) y todavía le quedarían unos 20 billones de *dólares* para comprar pizza para sus amigos.

Así pues, los químicos amontonan partículas por moles: 1 mol contiene 6.022×10^{23} partículas. Podemos pensar en el mol simplemente como una unidad de conteo, análoga a otras unidades que usamos para contar grupos de objetos ordinarios, como una docena de huevos, un par de zapatos y una resma de hojas de papel (500 hojas). Los átomos, moléculas y otras partículas en química se cuentan por moles.

Aunque el número de Avogadro se conoce hasta ocho cifras significativas, generalmente lo usaremos redondeado a 6.022×10^{23}.

Si el mol conecta las cantidades en nanoescala de una sustancia (número de partículas) con la cantidad en macroescala (un mol), ¿cómo se efectúa realmente la conexión? La respuesta es, pesando. La determinación experimental de las masas de los átomos de todos los elementos hace esto posible (⇐ ***pág. 50***). Por ejemplo, los

Figura 2.17 **Cantidades de un mol de algunos elementos comunes:** Hierro (varilla) (55.847 g), mercurio (en la probeta) (200.59 g), cobre (alambre) (63.546 g), sodio (sumergido en aceite para protegerlo del aire) (22.9898 g), aluminio (polvo) (26.9815 g) y nitrógeno (gas en los globos (28.0134 g). *(Larry Cameron)*

experimentos revelan que un átomo de aluminio 27 pesa 2.25 veces más que un átomo de carbono 12, y que un átomo de mercurio 200 es 16.66 veces más pesado que un átomo de carbono 12. Un mol de átomos de carbono 12 tiene una masa de 12.00 g. Esto implica que un mol de átomos de aluminio 27 tiene una masa de 27.0 g, 2.25 veces mayor que la masa de un mol de átomos de carbono 12 (12.00 g). Asimismo, la masa de un mol de átomos de mercurio 200 es de 200.0 g = 12.00 × 16.66.

Cada una de las diferentes masas de elementos que se muestran en la figura 2.17 contiene un mol de átomos. Para cada elemento de la figura 2.17, la masa que se muestra es el equivalente numérico en gramos (la macroescala) del peso atómico en unidades de masa atómica (la nanoescala). La **masa molar** es la masa, en gramos, de un mol de esa sustancia. La masa molar tiene las unidades de gramos por mol (g/mol).

El problema de desafío conceptual PC-2.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Moles de átomos

Para todos los elementos tal como se dan en la Naturaleza, excepto los que son diatómicos o poliatómicos (como Cl_2 o P_4) (*pág. 32*), la masa molar es la masa en gramos numéricamente igual al peso atómico del elemento en unidades de masa atómica. Decimos que la masa molar de, por ejemplo, el cobre es de 63.55 g/mol y que la del aluminio es de 26.98 g/mol.

1 masa molar de cobre (Cu) = masa de 1 mol de átomos de Cu
= masa de 6.022×10^{23} átomos de Cu
= 63.55 g/mol

1 masa molar de aluminio (Al) = masa de 1 mol de átomos de Al
= masa de 6.022×10^{23} átomos de Al
= 26.98 g/mol

Los pesos atómicos se dan en la tabla alfabética de los elementos al principio del libro.

Cada masa molar contiene el número de Avogadro de átomos; las masas molares de los diferentes elementos difieren porque los átomos de los diferentes elementos tienen diferentes masas. Pensemos en un mol como algo análogo a una docena. Podríamos tener una docena de pelotas de golf, una docena de pelotas de béisbol o

una docena de bolas de boliche: en cada caso 12 objetos. Sin embargo, esas tres docenas distintas no pesan lo mismo porque sus unidades individuales tienen diferentes masas: 1 pelota de golf = 45 g; 1 pelota de béisbol = 139 g; y 1 bola de boliche = 7200 g. Esto es análogo a las diferentes masas de un mol de diferentes elementos. Puesto que los átomos individuales de los diferentes elementos tienen diferentes masas, un número de Avogadro de átomos de un elemento tiene una masa distinta de un número de Avogadro de átomos de otro elemento.

La masa de una docena de objetos depende de la masa de los objetos individuales. La masa de una docena de pelotas de golf es de 540 g (12 pelotas de béisbol = 1668 g; 12 bolas de boliche = 86,400 g). La masa de un mol de un elemento depende del peso atómico de sus átomos. *(C.D. Winters)*

Ejercicio 2.10 Gramos, moles y número de Avogadro

Tenemos una muestra de 10.00 g de litio y una muestra de 10.00 g de iridio. ¿Cuántos más átomos hay en la muestra de litio que en la de iridio?

2.11 MASA MOLAR Y RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS

Entender el concepto de mol y aplicarlo es *indispensable* para realizar química cuantitativa. En particular, es *absolutamente necesario* poder realizar dos conversiones básicas: *"moles → masa" y "masa → moles" para elementos y compuestos.* Al efectuar éstos y muchos otros cálculos en química, es muy útil emplear análisis dimensional de la misma forma que se usa en las conversiones de unidades *(← pág. 45)*. Escriba las unidades con todas las cantidades en un cálculo y cancele todas las unidades excepto la deseada al tiempo que calcula la respuesta final. Si el problema se plantea correctamente, la respuesta tendrá las unidades deseadas.

Si ya aprendió análisis dimensional (también llamado método de factor-rótulo) en un curso previo de ciencia pero le falta práctica, el apéndice A es un buen repaso del tema. Si no está familiarizado con el análisis dimensional, lea el apéndice A ahora.

Apliquemos ahora el análisis dimensional a la conversión de masa a moles o moles a masa. *En ambos casos, el factor de conversión se obtiene de la masa molar de la sustancia: el número de gramos en un mol, es decir, los gramos por mol (g/mol).*

Conversiones masa ↔ moles para la sustancia A

Masa de A → moles de A

$$\text{Gramos de A} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol de A}}{\text{gramos de A}}}_{\text{masa molar}} = \text{moles de A}$$

Moles de A → masa de A

$$\text{Moles de A} \times \underbrace{\frac{\text{gramos de A}}{1 \text{ mol de A}}}_{1/\text{masa molar}} = \text{gramos de A}$$

Suponga que necesita 0.250 mol de cobre para un experimento. ¿Cuántos gramos de cobre deberá usar? La relación clave es la masa molar del cobre, un valor que relaciona gramos y moles. Según las tablas al principio del libro, el peso atómico del cobre es de 63.546 uma, así que la masa molar del cobre es de 63.546 g. Para calcular la masa de 0.250 mol de Cu, el factor de conversión es 63.546 g de Cu/1 mol de Cu.

$$0.250 \cancel{\text{mol de Cu}} \times \frac{63.55 \text{ g de Cu}}{1 \cancel{\text{mol de Cu}}} = 15.9 \text{ g de Cu}$$

En este libro, siempre que sea posible, *usaremos una cifra significativa más en la masa molar que en cualquiera de los demás datos del problema* (véase el Apéndice A.3). En el problema que acabamos de resolver, observe que usamos cuatro cifras significativas en la masa molar del cobre, cuando había tres en la masa de la muestra. El uso de una cifra significativa más en la masa molar garantiza que su precisión será mayor que la de los otros números y no limitará la precisión del resultado.

El apéndice A.3 repasa el uso de las cifras significativas. Si no está familiarizado con el uso de éstas, lea dicho apéndice ahora.

Es común que un problema requiera convertir la masa de una sustancia al número de moles equivalente, como calcular el número de moles que hay en 10.00 g de bromo. Puesto que el bromo es un elemento diatómico *(⟵ pág. 32)*, consiste en moléculas de Br_2. Por tanto, hay dos moles de átomos en un mol de moléculas de Br_2, y la masa molar del bromo es el doble de su masa atómica $= 2 \times (79.904\ \text{g/mol}) = 159.81\ \text{g/mol}$. Para calcular los moles de bromo que hay en 10.00 g de Br_2, usamos el factor de conversión 1 mol de Br_2/159.81 g de Br_2.

$$10.00\ \cancel{\text{g de Br}_2} \times \frac{1\ \text{mol de Br}_2}{159.81\ \cancel{\text{g de Br}_2}}\ 6.26 \times 10^{-2}\ \text{mol de Br}_2$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 2.6 Masas y moles

(a) El titanio (Ti) es un metal que se usa para construir aviones. ¿Cuántos moles de titanio hay en una muestra de 100 g del metal puro?
(b) El aluminio también se usa en la fabricación de aviones. Un trozo de aluminio contiene 2.16 mol de Al. ¿La masa de aluminio es mayor o menor que la masa de titanio de la parte a?

Respuesta (a) 2.09 mol de Ti; (b) 58.3 g de Al, que es menor que la masa de titanio.

Explicación
(a) Ésta es una conversión de masa a moles que se resuelve usando el factor de conversión 1 mol de Ti/47.88 g de Ti.

$$100\ \cancel{\text{g de Ti}} \times \frac{1\ \text{mol de Ti}}{47.88\ \cancel{\text{g de Ti}}} = 2.09\ \text{mol de Ti}$$

(b) Calculamos la masa de aluminio convirtiendo moles a gramos de aluminio. Luego comparamos esa masa con la masa de titanio.

$$2.16\ \cancel{\text{mol de Al}} \times \frac{26.98\ \text{g de Al}}{1\ \cancel{\text{mol de Al}}} = 58.3\ \text{g de Al}$$

La masa es menor que la masa de titanio.

Práctica de resolución de problemas 2.6

Calcule
(a) El número de moles que hay en 1.00 mg de molibdeno (Mo).
(b) El número de gramos que hay en 5.00×10^{-3} mol de oro (Au).

Los problemas de desafío conceptual PC-2.D y PC-2.E al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Una propiedad física fundamental de la materia es la **densidad,** la relación entre la masa de un objeto y su volumen. La densidad es una propiedad física característica *(⟵ pág. 7)* que puede ayudar a identificar una sustancia:

$$\text{Densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}}$$

La densidad suele expresarse en gramos por centímetro cúbico (g/cm^3), que es lo mismo que gramos masa por mililitro (g/mL). El litio metálico, por ejemplo, tiene una densidad de 0.534 g/cm^3, lo que lo convierte en el metal menos denso (el "más ligero"). En contraste, la densidad del elemento metálico osmio es de 22.5 g/cm^3, lo que lo convierte en uno de los metales más densos ("más pesados").

Podemos calcular la densidad a partir de la masa y el volumen de una muestra. Suponga que necesita determinar la densidad aproximada del mercurio (Hg), el único elemento metálico que es líquido a la temperatura ambiente. Primero pesaría una probeta graduada limpia y seca y luego le agregaría un poco de mercurio. Para obte-

ner el volumen de mercurio, se ve cuál marca de volumen de la probeta coincide con el nivel del mercurio; supongamos que es de 8.3 mL. Luego usted pesaría la probeta con el mercurio líquido y restaría el peso de la probeta vacía del peso total para obtener el peso del mercurio; supongamos que es de 113 g. Ahora podemos calcular la densidad aproximada del mercurio.

$$\text{Densidad del Hg} = \frac{113\ \text{g}}{8.3\ \text{mL}} = 14\ \text{g/mL}$$

La densidad de una sustancia es un factor de conversión para obtener masa a partir de volumen o volumen a partir de masa.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 2.7 Densidad, gramos y moles

Un estudiante midió 25.0 mL de bromo líquido (Br_2) a 25 °C. La densidad del bromo a esa temperatura es de 3.103 g/mL. ¿Cuántos moles de Br_2 hay en la muestra?

Respuesta 0.485 mol de Br_2

Explicación En este caso, la cantidad de bromo se expresa como un volumen (mL). Para calcular los moles, primero tenemos que convertir el volumen en una masa. La densidad es el factor de conversión para convertir volumen en masa.

$$\text{Masa de } Br_2 = 25.0\ \cancel{\text{mL de } Br_2} \times \frac{3.103\ \text{g de } Br_2}{1\ \cancel{\text{mL de } Br_2}} = 77.58\ \text{g de } Br_2$$

El siguiente paso es convertir los gramos en moles de bromo utilizando la masa molar del bromo, que es dos veces la masa molar atómica porque el bromo es diatómico: 2 × (79.904 g/mol) = 159.81 g/mol de Br_2.

$$77.58\ \cancel{\text{g de } Br_2} \times \frac{1\ \text{mol de } Br_2}{159.8\ \cancel{\text{g de } Br_2}} = 0.485\ \text{mol de } Br_2$$

Nota importante: En cálculos con múltiples pasos, use en los pasos intermedios una cifra significativa más que el número más bajo de cifras significativas dado en el problema. Esto reduce el redondeo prematuro que podría introducir errores (Apéndice A.3). Por ello, conservamos cuatro cifras significativas en la respuesta del primer paso y las usamos en el segundo paso (77.58 g de Br_2, en lugar de 77.6 g de Br_2; si hubiéramos usado 77.6 g de Br_2, la respuesta final habría sido 0.486 mol de Br_2). No obstante, recuerde que es necesario reducir las cifras significativas en uno en la respuesta *final* (0.485 mol de Br_2 en este ejemplo) para que concuerde con el número más bajo de cifras significativas en el problema (25.0 mL).

Práctica de resolución de problemas 2.7

Calcule

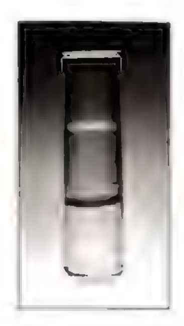
(a) La masa en gramos de 0.550 mol de magnesio.

(b) El número de moles de plomo que hay en una muestra de 200.0 cm^3 (Pb; densidad = 11.34 g/cm^3).

En la resolución por pasos de este problema conservamos una más del número apropiado de cifras significativas en el resultado del primer paso (77.58 g de Br_2). Como se describe en el apéndice A.3, el redondeo debe efectuarse al término del cálculo. Si hubiéramos redondeado a 77.6 g de Br_2 en el primer paso, habríamos calculado una respuesta incorrecta, 0.486 mol de Br_2.

Ejercicio 2.11 De[illegible]idad y moles

[illegible]



Las densidades de los líquidos difieren. El aceite vegetal (capa de en medio), el agua (capa inferior) y el queroseno (capa superior) tienen diferentes densidades. *(C.D. Winters)*

Ejercicio 2.12 Densidad de líquidos

Si colocamos aceite vegetal, agua y queroseno en un tubo de ensayo, forman tres capas, como se observa en la fotografía.
(a) ¿Cuál es el líquido más denso? ¿Y el menos denso?
(b) Se añaden otros 5.0 mL de aceite vegetal al recipiente. Explique si esta adición causa o no un cambio permanente en qué líquidos están en las capas superior, media e inferior y, si ocurre un cambio, por qué ocurre.

2.12 LA TABLA PERIÓDICA

Ya hemos usado la tabla periódica de los elementos (Figura 2.18 y el principio del libro) para obtener los números y pesos atómicos de algunos elementos, pero la tabla sirve para mucho más. Los elementos tienen propiedades físicas como masa, volumen y densidad, y propiedades químicas que describen cómo reaccionan los elementos cuando se combinan para formar compuestos. La tabla periódica es una herramienta excepcionalmente útil en química, y su uso principal consiste en organizar e interrelacionar las propiedades químicas y físicas de los elementos. Por ejemplo, podemos usar la tabla periódica para clasificar los elementos como metales, no metales o metaloides según su posición en la tabla (Figura 2.18). Es conveniente que el lector se familiarice con las características principales y la terminología de la tabla periódica, la cual tiene además una historia interesante.

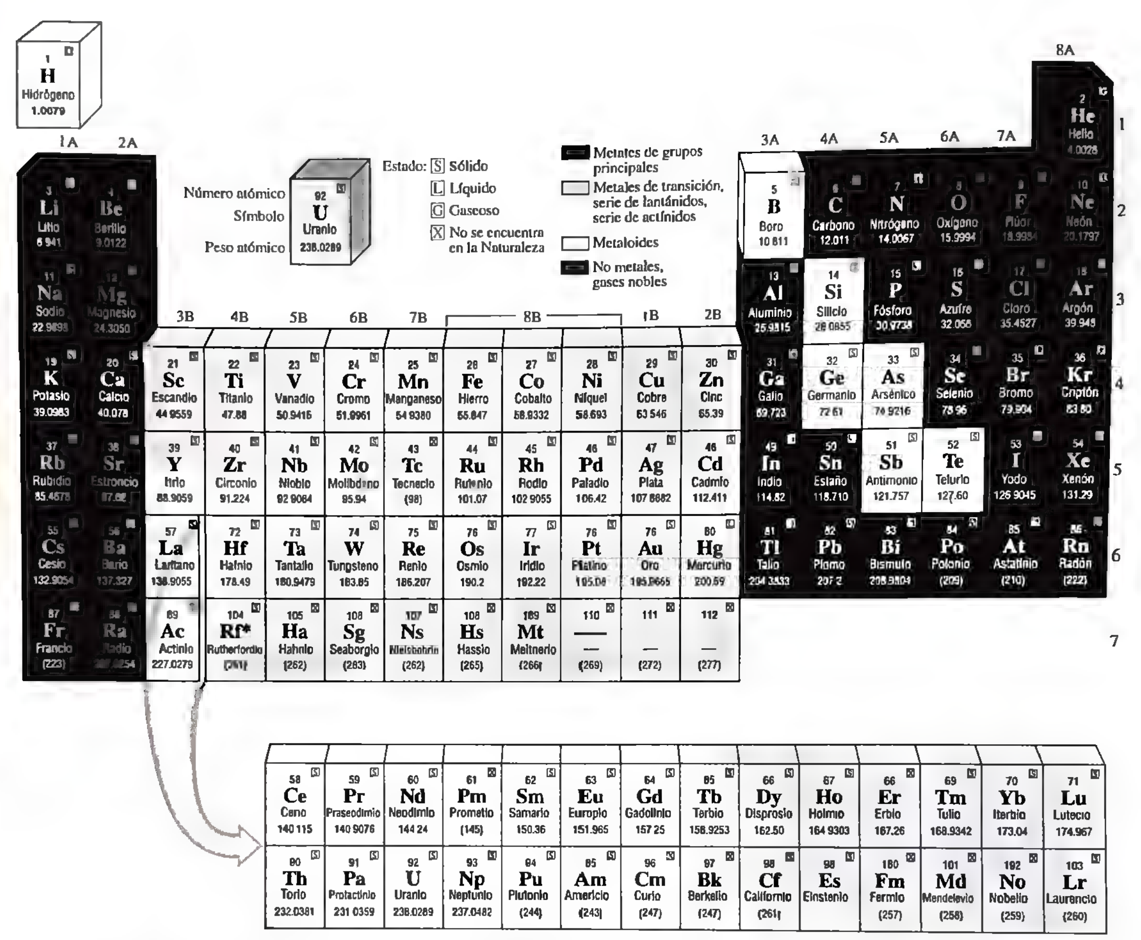
Mendeleev y la tabla periódica

El 17 de febrero de 1869 en la noche, en la Universidad de San Petersburgo en Rusia, un profesor de química general de 35 años de edad, Dmitri Ivanovitch Mendeleev, escribía un capítulo de su texto de química, *Principios de la química*, que pronto sería famoso.Trataba de encontrar un modo de ayudar a los estudiantes a entender mejor y relacionar entre sí las propiedades de los elementos, y había escrito las propiedades de cada elemento conocido en tarjetas individuales. Mientras reacomodaba las tarjetas tratando de ordenar sus ideas antes de escribir su manuscrito, Mendeleev se dio cuenta de que si acomodaba los elementos en orden ascendente por su peso atómico ¡había propiedades que se repetían varias veces! Es decir, Mendeleev vio que las propiedades de los elementos tenían cierta periodicidad (Figura 2.19). Él resumió esto en una tabla, de la cual la versión más completa se publicó en 1871 (Figura 2.20).

Mendeleev formó los elementos en filas horizontales en orden de peso atómico creciente, iniciando una nueva fila cuando llegaba a un elemento cuyas propiedades fueran similares a las de uno que ya estuviera en la fila. Él alineaba ese elemento bajo el elemento con propiedades similares de la fila anterior. Las columnas resultantes contenían elementos con propiedades similares.

El gran impacto de la tabla periódica de Mendeleev llegó mucho más allá de su libro de texto, porque hizo algo audazmente creativo. Se dio cuenta que los elementos más allá del calcio (Ca) se alinearían correctamente sólo si dejaba huecos en ciertos lugares. Mendeleev lo hizo y valientemente predijo que se descubrirían nuevos elementos para ocupar esos lugares. Por ejemplo, dado que el arsénico forma compuestos similares a los del fósforo (P) y el antimonio (Sb), colocó el arsénico debajo del fósforo, no bajo el aluminio y junto al cinc. Al hacerlo, dejó espacios entre el cinc y el arsénico para dos elementos aún no descubiertos.

Utilizando las propiedades de los elementos conocidos arriba, debajo, antes y después de un hueco en su tabla, Mendeleev predijo las propiedades químicas y físicas de elementos que todavía no se habían descubierto. Pronto se descubrieron los elementos faltantes: el galio (Ga) en 1875 y el germanio (Ge) en 1886.



*Los nombres de los elementos 104-109 son motivo de controversia. Usaremos los nombres recomendados por sus descubridores. Todavía no se han propuesto nombres para los elementos 110-112, por estar pendiente la resolución de la controversia respecto a los nombres de los elementos 104-109.

Figura 2.18 **Tabla periódica moderna de los elementos.** Los elementos aparecen en orden ascendente por su número atómico. Los siguientes puntos son importantes: (1) Los metales aparecen en ■ y ▭, los metaloides en □ y los no metales en ■. (2) Los periodos son las filas horizontales de elementos, y los grupos son las columnas verticales. (3) Los grupos se rotulan con un número del 1 al 8 y una letra que puede ser A (elementos de los grupos principales en ■) o B (elementos de transición en ▭), según el sistema que se emplea más comúnmente hoy día en Estados Unidos. El nuevo sistema internacional consiste en numerar los grupos del 1 al 18. (4) Algunos grupos tienen nombres comunes: Grupo 1A = metales alcalinos; Grupo 2A = metales alcalinotérreos; Grupo 7A = halógenos; Grupo 8A = gases nobles.

(El texto continúa en la página 63.)

Figura 2.19 Periodicidad de los postes de una cerca. Se observa un patrón periódico en los postes de esta cerca; cada decimosexto poste tiene la misma altura. *(George Semple)*

Fila	Grupo I — R_2O	Grupo II — RO	Grupo III — R_2O_3	Grupo IV RH_4 RO_2	Grupo V RH_3 R_2O_5	Grupo VI RH_2 RO_3	Grupo VII RH R_2O_7	Grupo VIII — RO_4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	___ = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63
5	(Cu = 63)	Zn = 65	___ = 68	___ = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 83	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	___ = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	I = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140				
9								
10			?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184		Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12				Th = 231		U = 240		

Figura 2.20 Tabla periódica de Mendeleev. Esta traducción al inglés de la tabla periódica de Mendeleev se publicó en 1871. Bajo cada cabecera de grupo se muestran las fórmulas de los óxidos simples, cloruros e hidruros. R representa el elemento de cada grupo. Mendeleev predijo varios elementos que no se conocían, dejando espacios vacíos donde los elementos entrarían, con base en sus propiedades predichas.

Retrato de un científico • *Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1834–1907)*

Nacido en Tobolsk, Siberia, Mendeleev se educó en San Petersburgo donde vivió prácticamente toda su vida adulta. Impartió clases en la Universidad de San Petersburgo al mismo tiempo que escribía libros y publicaba su concepto de la periodicidad química.

Resulta interesante que Mendeleev casi no hizo nada más con la periodicidad química después de sus artículos iniciales; se dedicó a otros intereses, entre ellos el estudio de los recursos naturales de Rusia y sus aplicaciones comerciales. En 1876, visitó Estados Unidos para estudiar la incipiente industria del petróleo y quedó muy impresionado con la industria, pero no con el país. Encontró poco interés de los estadounidenses por la ciencia, y le pareció que el país perpetuaba las peores características de la civilización europea.

Hacia fines del siglo XIX, la inquietud política en Rusia iba en aumento, y Mendeleev perdió su puesto en la universidad. Sin embargo, fue nombrado Jefe de la Cámara de Pesos y Medidas de Rusia, y estableció un sistema de inspección para garantizar la honestidad de los pesos y medidas empleados en el comercio ruso.

Todos los retratos de Mendeleev lo muestran con cabello largo. Adoptó por costumbre cortarse el cabello sólo una vez al año, en la primavera, aunque tuviera que presentarse en una reunión importante.

Dmitri Ivanovitch Mendeleev. (*University of Cincinnati*)

¿Debemos agradecer a Mendeleev la existencia de las computadoras? Ésta podría parecer una pregunta extraña, pero hasta cierto punto es pertinente. Las predicciones tan extraordinariamente precisas de Mendeleev condujeron al descubrimiento del germanio, una importante materia prima en la industria de las computadoras y la electrónica. Incluso él sugirió en qué regiones geológicas podrían encontrarse menas que contuvieran los elementos. En la tabla 2.6 se muestra la predicción que hizo Mendeleev de las propiedades del ecasilicio. El término *eka* proviene del sánscrito y significa "uno"; así, *ecasilicio* significa "un lugar más allá del silicio", la posición que finalmente ocupó el germanio. Él también predijo las propiedades del ecaboro (es-

TABLA 2.6 **Algunas propiedades que Mendeleev predijo para el ecasilicio y las propiedades observadas correspondientes del germanio**

Propiedad	Propiedades predichas para el ecasilicio	Propiedades observadas del germanio (Ge)
Peso atómico	72	72.6
Color del elemento	Gris	Gris
Densidad del elemento (g/mL)	5.5	5.36
Fórmula del óxido	EsO_2	GeO_2
Densidad del óxido (g/mL)	4.7	4.228
Fórmula del cloruro	$EsCl_4$	$GeCl_4$
Densidad del cloruro	1.9	1.884
Punto de ebullición del cloruro (°C)	< 100	84

Es importante darse cuenta de que Mendeleev hizo esto mucho antes de que se conocieron los electrones, protones y núcleos.

candio) y el ecaaluminio (galio). El éxito de sus predicciones de las propiedades de los elementos faltantes y el descubrimiento de los elementos estimuló un frenesí de exploración minera en busca de otros elementos nuevos en la década de 1870 y 1880. En ese lapso se descubrieron diez elementos nuevos, más que el número de elementos que se conocían en la antigüedad.

Periodicidad y número atómico

La "periodicidad" de los elementos es una recurrencia de propiedades similares a intervalos regulares cuando los elementos se acomodan en el orden correcto.

Mendeleev usó el peso atómico como base para la periodicidad de los elementos a pesar del hecho de que, con base en sus propiedades, colocó algunos pares de elementos como cobalto (Co)-níquel (Ni) y telurio (Te)-yodo (I) en orden inverso en términos de peso atómico creciente. Mendeleev no pudo explicar satisfactoriamente esta aparente incongruencia, pero proporcionó una pista para descubrir algo todavía más básico. A pesar de los éxitos de Mendeleev con la tabla, la periodicidad de los elementos no se basa en el peso atómico; depende de algo fundamental, una propiedad única para cada elemento. Esta propiedad fue descubierta en 1913 por H.G.J. Moseley, un joven físico que trabajaba con Ernest Rutherford.

La longitud de onda de un rayo X, o de cualquier otro tipo de radiación, es la distancia entre dos crestas o dos valles de la onda. Véase la sección 8.1.

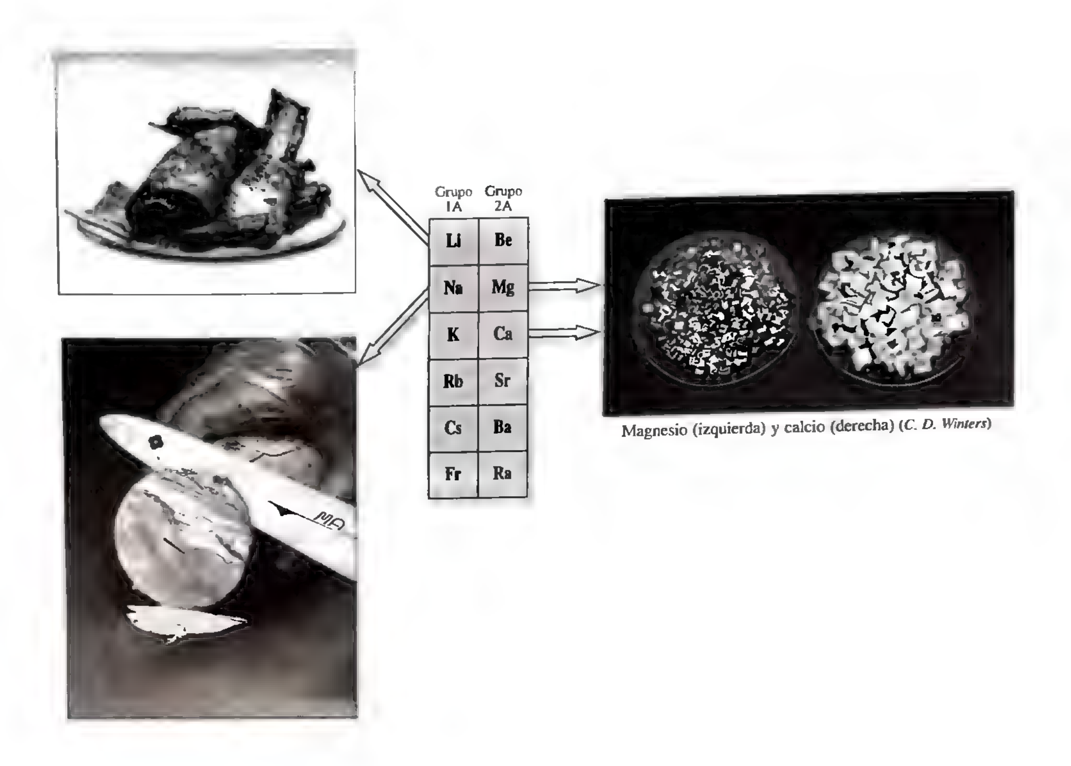
Moseley bombardeó muchos metales diferentes con electrones de rayos catódicos y encontró que la longitud de onda de los rayos X emitidos por un elemento específico está relacionada de forma precisa con el número atómico de ese elemento, su número de protones. Él no tardó en darse cuenta de que otras propiedades atómicas podrían tener una relación similar con el número atómico y no, como Mendeleev había creído, con el peso atómico, con lo cual desaparecieron las inconsistencias de la tabla de Mendeleev. Si acomodamos los elementos en orden por número atómico creciente obtenemos la **ley de la periodicidad química:** *las propiedades de los elementos son funciones periódicas del número atómico.*

Características de la tabla periódica

Los elementos de la **tabla periódica** están dispuestos según su número atómico de modo que los elementos con *propiedades químicas similares aparezcan en columnas verticales* llamadas **grupos.** La tabla de uso común en Estados Unidos tiene grupos numerados del 1 al 8, y cada número va seguido de una letra A o B. Los elementos de los Grupos A (Grupos 1A y 2A a la izquierda de la tabla y los Grupos 3A-8A a la derecha) se conocen colectivamente como **elementos de los grupos principales;** los elementos de los Grupos B (en la parte media, entre los Grupos A) se denominan **elementos de transición.** Existe un movimiento que propone adoptar un nuevo conjunto de designaciones de grupos en un estándar internacional; en esta designación los grupos se numeran simplemente del 1 al 18 de izquierda a derecha. En este libro usaremos la "tabla A/B".

Las filas horizontales de la tabla se llaman **periodos,** y se numeran a partir de 1 para el periodo que contiene únicamente al H y al He. Por ejemplo, el sodio (Na) está en el Grupo 1A y es el primer elemento del tercer periodo. La plata (Ag) está en el Grupo 2B y en el quinto periodo.

La tabla nos ayuda a reconocer que la mayor parte de los elementos son metales (▬ y ▬ en la figura 2.18 y al principio del libro), muchos menos son no metales (▬) y todavía menos son metaloides (▭) (⇐ *pág. 32*). Los elementos se vuelven gradualmente menos metálicos de izquierda a derecha a lo ancho de un periodo, hasta llegar a uno o más no metales. Los seis metaloides (B, Si, Ge, As, Sb y Te) quedan sobre una línea en zig zag que pasa entre el aluminio y el silicio, el germanio y el arsénico, el antimonio y el telurio. En las figuras 2.1, 2.2 y 2.3 se muestran fotografías de varios elementos. Ciertas regiones de la tabla periódica se identifican por nombres distintivos. Es de gran utilidad conocer esos nombres y las propiedades generales de los elementos de esas regiones.



Magnesio (izquierda) y calcio (derecha) (*C. D. Winters*)

Los metales alcalinos (Grupo 1A) y alcalinotérreos (Grupo 2A)

Los elementos de la columna de la extrema izquierda (Grupo 1A) se denominan **metales alcalinos** (excepto el hidrógeno) porque sus soluciones en agua son alcalinas (básicas). Los elementos del Grupo 2A, llamados **metales alcalinotérreos,** se extraen de minerales (tierras) y también producen soluciones acuosas alcalinas (excepto el berilio).

"Álcali" proviene del idioma árabe. Químicos árabes de la antigüedad descubrieron que las cenizas de ciertas plantas, que llamaban al-qali, daban soluciones acuosas que se sentían resbalosas y quemaban la piel.

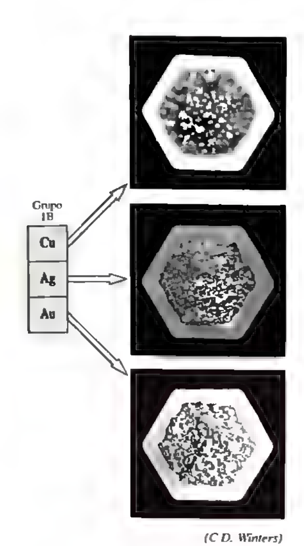
Los metales alcalinos y alcalinotérreos son muy reactivos y, por consiguiente, sólo se encuentran en la Naturaleza combinados en compuestos, nunca como el elemento metálico. Sus compuestos son abundantes y muchos son importantes para la vida humana y vegetal. El sodio (Na) del cloruro de sodio (sal de mesa) es una parte fundamental de las dietas humanas y animales, y las civilizaciones buscaban la sal como una necesidad alimenticia y una mercancía comercial. Hoy en día, el cloruro de sodio es importante comercialmente como fuente de dos de las sustancias químicas más utilizadas en la industria: hidróxido de sodio y cloro (véase la tabla de las 25 principales sustancias químicas en la tercera de forros). El magnesio (Mg) y el calcio (Ca), los elementos que ocupan el quinto y el sexto lugar en abundancia en la corteza terrestre, respectivamente, están presentes en una amplia gama de compuestos, nunca en forma del metal no combinado, a causa de su reactividad.

Los elementos que se encuentran en la Naturaleza no combinados a veces se denominan elementos "libres".

El oro y la plata como metales libres en la Naturaleza causaron las grandes "fiebres" del oro y la plata en el siglo XIX en Estados Unidos. Los "49ers" originales no eran jugadores de fútbol americano, sino personas que acudieron a buscar oro después del descubrimiento de oro en Sutter's Mill en 1849 en California, cerca de San Francisco.

Elementos de transición, lantánidos y actínidos

Los elementos de transición ocupan la parte media de la tabla periódica en los periodos 4, 5, 6 y 7. Todos ellos son metales, y generalmente se encuentran sólo en com-



(C D. Winters)

TABLA 2.7 Usos de los metales de transición

Cr	Cromado, acero inoxidable (Cr, Ni, Fe), nicromo (Ni, Cr)
Mn	Aceros de aleación (rieles, cajas de seguridad)
Fe	Acero, instrumentos quirúrgicos, acero inoxidable
Ni	Aleaciones como alnico (Al, Ni, Co), monel (Ni, Cu, Fe), monedas (Ni, Cu)
Cu	Cableado eléctrico y motores, tuberías, válvulas
Zn	Hierro galvanizado, pilas secas, latón (Cu, Zn), bronce (Cu, Zn, Pb)
Ag	Joyas, fotografía como AgBr
Au	Joyas, pan de oro
Hg	Termómetros, barómetros, contactos eléctricos, iluminación

W.L. Masterton, E.J. Slowinski y C.L. Stanitski: *Chemical Principles*, 6a. ed., pág. 750. Filadelfia, Saunders College Publishing, 1985.

puestos en la Naturaleza. La excepción notable son el oro, plata, platino, cobre y mercurio líquido, que pueden encontrarse en forma elemental. El hierro, cinc, cobre y cromo se cuentan entre los metales comerciales más importantes (Tabla 2.7). A causa de sus colores tan vivos, los compuestos de los metales de transición se usan como pigmentos.

En dos filas en la parte inferior de la tabla periódica están los **lantánidos** (que comienzan con el elemento lantano [La]) y los **actínidos** (que comienzan con el actinio [Ac]). Estos elementos son relativamente raros y no tienen tanta importancia comercial como los elementos de transición anteriores, aunque algunos lantánidos se emplean en los cinescopios de televisores a color.

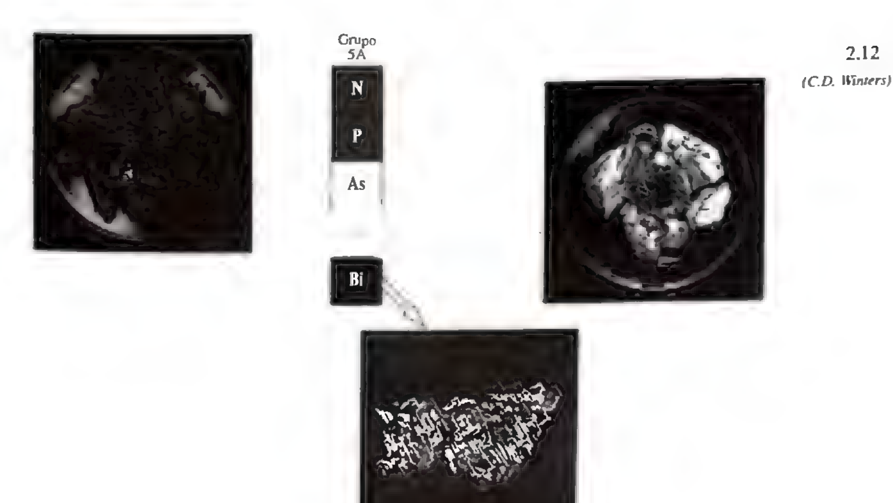
Grupos 3A a 6A

Estos cuatro grupos carecen de un nombre especial, pero contienen los elementos más abundantes de la corteza terrestre y la atmósfera (Tabla 2.8).

Los Grupos 4A a 6A comienzan con uno o más elementos no metálicos, seguidos de uno o dos metaloides, y terminan con un elemento metálico. El Grupo 4A, por ejemplo, contiene el carbono, un no metal, y dos metaloides —silicio (Si) y germanio (Ge)— y termina con dos metales, estaño (Sn) y plomo (Pb). El Grupo 3A comienza con el boro (B), un metaloide, en lugar de un metal o no metal, lo que indica que el Grupo 3A marca el cambio de carácter metálico a no metálico.

TABLA 2.8 Elementos selectos de los grupos 3A-6A

Grupo 3A	Grupo 4A	Grupo 5A	Grupo 6A
Aluminio: El *metal* más abundante en la corteza terrestre (7.4%). Siempre se encuentra combinado en la Naturaleza, sobre todo con silicio y oxígeno (minerales arcillosos).	*Silicio:* El segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (25.7%). Siempre se le encuentra combinado en la Naturaleza, por lo general con oxígeno en cuarzo y minerales de silicatos.	*Nitrógeno:* El elemento más abundante en la *atmósfera* terrestre (78.1%), pero no es abundante en la corteza terrestre por su relativamente baja reactividad química.	*Oxígeno:* El elemento más abundante en la corteza terrestre (49.5%) a causa de su elevada reactividad química; el segundo elemento más abundante en la atmósfera terrestre (21.0%).



(C.D. Winters)

Los halógenos, Grupo 7A

Los elementos de este grupo consisten en moléculas diatómicas y son muy reactivos. El nombre del grupo, **halógenos,** proviene de las palabras griegas *hals*, que significa "sal", y *genes*, que significa "formador". Todos los halógenos forman sales —compuestos similares al cloruro de sodio (NaCl)— reaccionando vigorosamente con los metales alcalinos y también con otros metales. Además, los halógenos reaccionan con la mayor parte de los no metales. Los compuestos de carbono que contienen cloro y flúor son muy poco reactivos. Como ya vimos (⇇ ***pág. 3***), los clorofluorocarbonos (CFC) son los causantes de la pérdida de ozono estratosférico y del "agujero" de ozono que en ciertas temporadas aparece en el hemisferio sur.

Los gases nobles, Grupo 8A

Los **gases nobles** de la extrema derecha de la tabla periódica son los elementos menos reactivos, de ahí el término "noble". Su falta de actividad química, así como su baja abundancia, impidió que fueran descubiertos hasta apenas hace un siglo. Por tanto, esos elementos no se conocían cuando Mendeleev desarrolló su tabla periódica. Hasta 1962 se les llamaba gases *inertes*, porque se pensaba que no se combinaban con ningún elemento, es decir, que no formaban compuestos. En 1962 este precepto básico de la química se desechó cuando se sintetizaron compuestos de xenón con flúor y con oxígeno. Desde entonces se han preparado otros compuestos de xenón, así como compuestos de flúor con criptón y con radón.

Una vez que se entendió el acomodo de los electrones en los átomos (Sección 8.5), fue obvio el lugar que correspondía a los gases nobles en la tabla periódica.

Ejercicio 2.13 La tabla periódica

1. ¿Cuántos (a) metales; (b) no metales; y (c) metaloides hay en el cuarto periodo de la tabla periódica? Dé el nombre y el símbolo en cada caso.
2. ¿Cuáles grupos de la tabla periódica contienen (a) sólo metales; (b) sólo no metales; (c) sólo metaloides?
3. ¿Cuál periodo es el que contiene más metales?

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

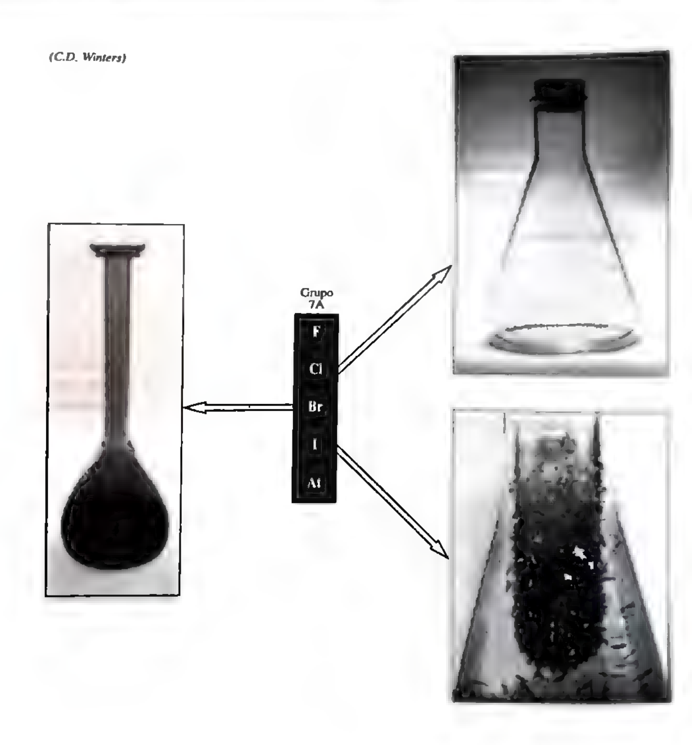
¿Buquibolas (fullerenos) del espacio exterior?*

Hace casi 2000 millones de años un meteorito chocó con la Tierra cerca de Sudbury, Ontario. Hace poco, científicos del Scripps Institute of Oceanography en La Jolla, California, y de la University of Rochester que estudiaban el cráter del meteorito, encontraron helio dentro de buquibolas C_{60} y C_{70}. Este descubrimiento hace surgir dos preguntas interesantes. ¿Dónde se originaron las buquibolas? ¿Los isótopos de helio arrojan luz sobre el origen de las buquibolas?

Se propusieron dos posibles hipótesis para la formación de buquibolas rellenas de helio, con base en un análisis de su composición isotópica. Se pudieron haber formado durante el impacto, en cuyo caso las buquibolas habrían atrapado helio con las mismas proporciones de helio 3 y helio 4 que las prevalecientes en la atmósfera terrestre en ese entonces. La otra posibilidad es que las buquibolas, que ya contenían helio del espacio exterior, estaban en el meteorito cuando viajaba por el espacio antes de penetrar en la atmósfera terrestre, y que resistieron el impacto. De ser así, la relación He-3/He-4 del helio atrapado se parecería a la relación que se encuentra en otros meteoritos y partículas de polvo interplanetario, un valor muy diferente del que se encuentra en la atmósfera terrestre. El doctor Robert Podera de la University of Rochester dice: "[Las buquibolas] tendrían entonces una signatura isotópica de helio, neón y argón que sería congruente con su formación en el cosmos." La relación He-

* *Véase nota del editor, pág. 34.*

(C.D. Winters)



3/He-4 de los fullerenos de Sudbury es congruente con la composición isotópica del helio de origen *extraterrestre*, lo que implica que las buquibolas rellenas de helio sobrevivieron al turbulento paseo en el meteorito, y también al impacto.

Aunque los fullerenos son resistentes a la temperatura, pueden reaccionar con el oxígeno, y algunos científicos dudan que las moléculas de C_{60} y C_{70} hubieran sobrevivido al ingreso en la atmósfera actual de la Tierra. Sin embargo, la atmósfera terrestre tenía mucho menos oxígeno hace 2000 millones de años, situación que habría favorecido la supervivencia de las buquibolas cargadas de helio al choque. Para obtener otras posibles pruebas de la formación extraterrestre de buquibolas se requieren investigaciones adicionales para estudiar las proporciones isotópicas entre otros gases nobles atrapados en las buquibolas —neón y argón— y compararlas con las de origen terrestre.

Fuente: Chemical & Engineering News, *15 de abril de 1996, pág. 6;* Science, *vol. 272, pág 249, 1996.*

Problema sinóptico

Un átomo del elemento que se ilustra en la fotografía inicial del capítulo contiene 51 protones y 70 neutrones.

(a) Identifique el elemento y dé su símbolo.
(b) ¿Qué (i) número atómico y (ii) número de masa tiene este átomo?
(c) Este elemento tiene dos isótopos naturales.

Isótopo	Número de masa	Abundancia porcentual	Masa isotópica (uma)
1	121	57.25	120.9038
2	123	42.75	122.9041

Calcule el peso atómico del elemento.

(d) Este elemento tiene una densidad de 6.69 g/cm^3. Calcule el volumen de una muestra de 43.5 g del elemento.
(e) ¿En qué grupo de la tabla periódica está este elemento? ¿Se trata de un metal, un metaloide o un no metal? Explique su respuesta.
(f) Una bala calibre 357 contiene 1.07×10^{-6} g del elemento. (i) ¿Cuántos moles del elemento hay en esta masa? (ii) ¿Cuántos átomos del elemento hay en la muestra? (iii) Los átomos de este elemento tienen un diámetro atómico de 282 pm. Si todos los átomos de este elemento en la muestra se colocaran en fila, ¿cuántos metros de longitud tendría la cadena de átomos?

Para concluir

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- explicar el desarrollo histórico de la teoría atómica e identificar algunos de los científicos que efectuaron contribuciones importantes (Secciones 2.1-2.2).

- describir en términos generales el descubrimiento y asignación de nombres a los elementos, definir los alótropos y encontrar los metales, no metales y metaloides en la tabla periódica (Secciones 2.3 y 2.12).
- describir la radiactividad, los electrones, protones y neutrones, y la estructura general del átomo (Secciones 2.4-2.6).
- emplear factores de conversión para las unidades de masa, volumen y longitud comunes en química (Sección 2.7).
- definir el concepto de isótopo y dar el número de masa y el número de neutrones de un isótopo específico (Sección 2.8).
- calcular el peso atómico de un elemento a partir de las abundancias isotópicas (Sección 2.9).
- explicar la diferencia entre el número atómico y el peso atómico de un elemento y encontrar esta información para cualquier elemento (Secciones 2.8-2.9).
- relacionar cantidades de sustancias con el mol, el número de Avogadro y la masa molar (Sección 2.10).
- realizar conversiones masa-mol de elementos (Sección 2.11).
- identificar la ubicación en la tabla periódica de los grupos, periodos, metales alcalinos, metales alcalinotérreos, halógenos, gases nobles, elementos de transición, lantánidos y actínidos (Sección 2.12).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

abundancia porcentual *(2.9)*
actínidos *(2.12)*
alótropos *(2.3)*
átomo *(2.2)*
densidad *(2.11)*
diatómico *(2.3)*
electrones *(2.5)*
elementos de los grupos principales *(2.12)*
elementos de transición *(2.12)*
estructura atómica *(2.4)*
factor de conversión *(2.7)*
gases nobles *(2.12)*
grupos *(2.12)*
halógenos *(2.12)*
iones *(2.5)*
isótopos *(2.8)*
lantánidos *(2.12)*
ley de conservación de la materia *(2.2)*
ley de la composición constante *(2.2)*
ley de la periodicidad química *(2.12)*
masa *(2.7)*
masa molar *(2.10)*
metales *(2.3)*
metales alcalinos *(2.12)*
metales alcalinotérreos *(2.12)*
metaloides *(2.3)*
mol *(2.10)*
molécula *(2.3)*
neutrones *(2.5)*
no metales *(2.3)*
núcleo *(2.6)*
número atómico *(2.8)*
número de Avogadro *(2.10)*
número de masa *(2.8)*
periodos *(2.12)*
peso atómico *(2.9)*
protones *(2.5)*
radiactividad *(2.4)*
sistema métrico *(2.7)*
tabla periódica *(2.12)*
unidades de masa atómica (uma) *(2.8)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-2.A. Suponga que enfrenta un problema similar al que Robert Millikan enfrentó cuando analizó los datos de su experimento con gotitas de aceite. A continuación se dan las masas de tres pilas de monedas de 10¢ de dólar. ¿A qué conclusión llega respecto a la masa de una moneda de 10¢ y cuál es su argumento?

Pila 1 = 9.12 g pila 2 = 15.96 g pila 3 = 27.36 g

PC-2.B. En la sección 2.1 citamos la observación de Jacob Bronowski acerca de lo afortunados que somos de "poder sacar conclusiones de lo que vemos a lo que no vemos". Suponga que sabe que la masa de los átomos de osmio es 27 veces mayor que la masa de los átomos de litio, pero que el volumen de los átomos de litio es 1.4 veces mayor que el de los átomos de osmio. ¿Qué conclusiones ilustradas puede sacar y defender acerca de

algo que "no vemos": cómo están construidos los átomos?

PC-2.C. Se desconoce la edad del Universo, pero hay quienes concluyen, a partir del valor de la constante de Hubble, que tiene unos 18,000 millones de años de edad, o sea unas cuatro veces la edad de la Tierra. De ser así, ¿qué edad tiene el Universo en segundos? Si tuviera una muestra de carbono con el mismo número de átomos de carbono como han transcurrido segundos desde el inicio del Universo, ¿podría medir esa muestra en una balanza de laboratorio que puede detectar masas de 0.1 mg o más?

PC-2.D. En la sección 2.11 se dijo que el osmio tiene una densidad de 22.5 g/cm^3. Este valor es 42 veces mayor que la densidad del litio, el metal menos denso, que tiene una densidad de 0.534 g/cm^3. Utilizando estos datos de densidad y las masas molares de estos dos metales, ¿cómo presentaría un argumento válido respecto a cuál de los dos metales tiene átomos más grandes? ¿Qué tanto más grandes son que los del otro elemento?

PC-2.E. En la sección 2.7 dijimos que los átomos tienen radios de entre 30 y 300 pm. Con base en el argumento que presentó para contestar la pregunta CP-2.D, ¿qué tamaño predeciría para los radios de los átomos de osmio y litio?

Preguntas de repaso

1. Dado cada uno de los siguientes postulados originales de Dalton, decida si cada uno sigue siendo verdad con base en nuestras ideas actuales acerca de la teoría atómica. En el caso de los postulados que no son verdad, modifíquelos de modo que se ajusten a la teoría atómica actual.
   - Toda la materia se compone de átomos. Estos objetos indivisibles e indestructibles son las partículas químicas definitivas.
   - Todos los átomos de un elemento dado son idénticos, tanto en masa como en sus propiedades. Los átomos de diferentes elementos tienen diferentes masas y diferentes propiedades.
   - Los compuestos se forman por la combinación de dos o más clases de átomos distintas. Los átomos se combinan en proporciones de números enteros pequeños, por ejemplo, un átomo de A con un átomo de B, o dos átomos de A con un átomo de B.
   - Los átomos son las unidades del cambio químico. Una reacción química implica sólo la combinación, separación o reacomodo de átomos; pero los átomos no se crean, destruyen, dividen en partes ni se convierten en otras clases de átomos durante una reacción química.
2. Dos fenómenos desempeñaron un papel importante en el descubrimiento de la estructura atómica.
   (a) El primero, ____________, fue investigado por Benjamín Franklin utilizando experimentos como la famosa llave atada a una cometa durante una tormenta de eléctrica. Este fenómeno en particular consiste de dos partes que se *conservan*, lo que significa que no es posible encontrar una parte sin encontrar su contraparte. Estas dos partes son una carga ____________ y una carga ____________. ¿En qué se parece este fenómeno a la estructura de un átomo?
   (b) El segundo, ____________, fue investigado por muchos científicos, entre ellos Marie Curie, quien le dio su nombre, aunque Henri Becquerel fue su descubridor. Se pueden observar tres tipos de este fenómeno provenientes de algunos elementos. Los tipos son ____________, ____________ y ____________. ¿Qué carga tiene cada tipo de radiación? ¿Cómo se comporta cada tipo al pasar entre placas cargadas eléctricamente?
3. (a) Enumere las propiedades de los rayos catódicos.
   (b) ¿Qué carga tienen las partículas que constituyen los rayos catódicos?
   (c) ¿A qué partículas subatómicas se parecen más los rayos catódicos?
4. Thomson pudo manipular los rayos catódicos utilizando campos tanto eléctricos como magnéticos para determinar la relación ______ -a- ______ de un electrón. ¿Cuál es la unidad fundamental de la carga?
5. Millikan pudo determinar la carga de un electrón con su famoso experimento de la gota de aceite. Describa el experimento y la forma en que Millikan pudo calcular la carga de un electrón utilizando sus resultados y la relación descubierta previamente por Thomson.
6. ¿En qué partículas subatómicas consisten los rayos catódicos y los rayos beta?
7. Los rayos positivos sirvieron para descubrir las pruebas que se requerían para demostrar la existencia de iones positivos. Explique por qué el hidrógeno tiene una relación masa/carga más pequeña que el helio o el neón. Este resultado es exactamente el opuesto al que se obtiene al usar los tubos de rayos catódicos para examinar electrones; todos los electrones tuvieron la misma relación masa/carga. ¿Qué nos dicen estas dos pruebas acerca de los tamaños relativos de las partículas con carga negativa y las partículas con carga positiva de los átomos?
8. La partícula con carga positiva en un átomo se llama protón.
   (a) ¿Qué tanto más pesado es un protón que un electrón?
   (b) ¿Qué diferencia hay entre la carga de un protón y la de un electrón?
9. La mayor parte de los átomos neutros tiene masas mayores que las masas combinadas de los protones y electrones del átomo. Los científicos tardaron en encontrar la tercera partícula subatómica porque no tiene carga. Explique cómo Chadwick demostró la existencia de neutrones y cómo estimó su masa.
10. A principios del siglo XX J.J. Thomson había descrito el átomo como un budín de pan en el que las pasas hacían las veces de electrones. El famoso experimento de Rutherford con la laminilla de oro refutó ese modelo.
    (a) Explique cuáles habrían sido los resultados del experimento con la laminilla de oro si Thomson hubiera estado en lo cierto respecto a la estructura del átomo.
    (b) Los resultados del experimento con la laminilla de oro permitieron a Rutherford calcular que el núcleo era mucho mas pequeño que el átomo. ¿Qué tanto más pequeño?
11. En cualquier átomo *neutro* dado, ¿cuántos protones hay en comparación con el número de electrones?

Unidades y conversiones de unidades

12. Si el núcleo de un átomo fuera del tamaño de una naranja mediana (digamos con un diámetro de unos 6 cm), ¿cuánto mediría el diámetro del átomo?
13. Un lápiz ordinario, nuevo y sin usar, mide 19 cm de largo. ¿Qué longitud tiene en milímetros? ¿En metros? ¿En pulgadas?
14. Una altura excelente en el salto de garrocha es 18 pies 11.5 pulgadas. Exprese esta altura en metros.
15. El límite de velocidad máxima en muchos estados de Estados Unidos es de 65 millas por hora. Exprese esta velocidad en kilómetros por hora.
16. Un velero tiene una longitud de 36 pies 7 pulgadas y mide 12 pies en su punto más ancho. Exprese estas distancias en metros y en centímetros.
17. Un motor Volkswagen tiene un desplazamiento de 120 pulgadas cúbicas. Exprese este volumen en centímetros cúbicos y en litros.
18. Un motor de automóvil tiene un desplazamiento de 250 $pulg^3$. Exprese este volumen en centímetros cúbicos y en litros.
19. Suponga que su dormitorio mide 18 pies de largo, 15 pies de ancho y que la distancia del piso al techo es de 8 pies 6 pulgadas. Usted necesita conocer el volumen de la habitación en unidades métricas para ciertos cálculos científicos. ¿Qué volumen tiene la habitación en metros cúbicos? ¿En litros?
20. El etilenglicol es un líquido (densidad = 1.1135 g/cm^3 a 20 °C) que constituye la base del anticongelante que se usa en el radiador de un automóvil. Si se necesitan 500 mL de este líquido, ¿qué masa de etilenglicol, en gramos, se requiere?
21. Un trozo de plata metálica tiene una masa de 2.365 g. Si la densidad de la plata es de 10.5 g/cm^3, qué volumen tiene el trozo?
22. La "taza" es un volumen muy utilizado por quienes cocinan. Una taza equivale a 225 mL. Si una taza de aceite de oliva tiene una masa de 205 g, ¿qué densidad tiene el aceite?
23. El aceite de maní tiene una densidad de 0.92 g/cm^3. Si una receta pide una taza de aceite de maní (1 taza = 225 mL), ¿qué masa de aceite de maní (en gramos) se está usando?
24. Una muestra de 37.5 g de un metal desconocido colocada en una probeta graduada que contenía agua hizo que el nivel del agua subiera 13.9 mL. De los metales que se enumeran a continuación, ¿cuál es el más probable que sea el de la muestra? (*d* es densidad.)
    (a) Mg, $d = 1.74\ g/cm^3$
    (b) Fe, $d = 7.87\ g/cm^3$
    (c) Ag, $d = 10.5\ g/cm^3$
    (d) Al, $d = 2.70\ g/cm^3$
    (e) Cu, $d = 8.96\ g/cm^3$
    (f) Pb, $d = 11.3\ g/cm^3$
25. Un cristal de fluorita (un mineral que contiene calcio y flúor) tiene una masa de 2.83 g. ¿Qué masa tiene en kilogramos? ¿En libras? Dé los símbolos de los elementos de este cristal.

Porcentaje

26. Las joyas de plata son en realidad una mezcla de plata y cobre. Si un brazalete con una masa de 17.6 g contiene 14.1 g de plata, ¿qué porcentaje de plata tiene? ¿Y de cobre?
27. La soldadura que solían usar los plomeros para unir tuberías de cobre consiste en 67% de plomo y 33% de estaño. ¿Qué masa de plomo (en gramos) hay en un bloque de 1.00 lb de soldadura? ¿Qué masa de estaño contiene?
28. Las baterías de los automóviles se llenan con ácido sulfúrico. ¿Qué masa (en gramos) de ácido contienen 500 mL de la solución ácida de una batería si la densidad de la solución es de 1.285 g/cm^3 y la solución tiene un 38.08% de ácido sulfúrico por masa?

Isótopos

29. ¿Qué error tiene la siguiente afirmación?
    Los átomos del mismo elemento siempre tienen el mismo número de masa pero átomos del mismo elemento pueden tener diferentes números atómicos debido a la presencia de *isótopos*.
30. El americio 241 se usa en detectores de humo caseros y en el análisis del mineral de los huesos. Dé el número de electrones, protones y neutrones de un átomo de americio 241.
31. El elemento radiactivo artificial tecnecio se usa en muchos estudios médicos. Dé el número de electrones, protones y neutrones en un átomo de tecnecio 99.
32. Los átomos del mismo elemento tienen el mismo número de protones en el núcleo y, por ende, todos los átomos de un elemento dado tienen el mismo ________ atómico.
33. Dé la definición de unidad de masa atómica.
34. Para estimar la masa de un átomo hay que sumar los números de protones y neutrones en el núcleo. Este estimado, que es un número entero, se conoce como número de ____________ de un átomo dado. ¿Por qué podemos hacer caso omiso de la masa de los electrones?
35. ¿Qué diferencia hay entre el número de masa y el número atómico de un átomo?
36. Si restamos el número atómico del número de masa de un átomo, ¿qué obtenemos?
37. Dé el número de masa de cada uno de los átomos siguientes: (a) berilio con cinco neutrones, (b) titanio con 26 neutrones y (c) galio con 39 neutrones.
38. Dé el número de masa de (a) un átomo de hierro con 30 neutrones (b) un átomo de americio con 148 neutrones, y (c) un átomo de tungsteno con 110 neutrones.
39. Dé el símbolo completo $^{A}_{Z}X$ para cada uno de los átomos siguientes: (a) sodio con 12 neutrones; (b) argón con 21 neutrones; y (c) galio con 38 neutrones.
40. Dé el símbolo completo $^{A}_{Z}X$ para cada uno de los átomos siguientes: (a) nitrógeno con 8 neutrones; (b) cinc con 34 neutrones; y (c) xenón con 75 neutrones.
41. ¿Cuántos electrones, protones y neutrones hay en un átomo de (a) calcio-40, $^{40}_{20}Ca$; (b) estaño-119, $^{119}_{50}Sn$; y (c) plutonio-244, $^{244}_{94}Pu$?
42. ¿Cuántos electrones, protones y neutrones hay en un átomo de (a) carbono-13, $^{13}_{6}C$; (b) cromo-50, $^{50}_{24}Cr$; y (c) bismuto-205, $^{205}_{83}Bi$?
43. Llene la tabla siguiente:

Z	*A*	Número de neutrones	Elemento
35	81	______	______
______	______	62	Pd
77	______	115	______
______	151	______	Eu

44. Llene la tabla siguiente:

Z	*A*	Número de neutrones	Elemento
60	144		
		12	Mg
64		94	
	37		Cl

45. ¿Cuáles de los siguientes son isótopos del elemento *X*, cuyo número atómico es 9: $^{18}_{9}X$, $^{20}_{9}X$, $^{9}_{4}X$, $^{15}_{9}X$?

46. El cobalto tiene tres isótopos radiactivos que se emplean en estudios médicos. Los átomos de esos isótopos tienen 30, 31 y 33 neutrones, respectivamente. Dé el símbolo para cada uno de esos isótopos.

Peso atómico

47. Verifique que el peso atómico del litio es de 6.941 uma, dada la información siguiente:

^{6}Li, masa exacta = 6.015121 uma
abundancia porcentual = 7.500%
^{7}Li, masa exacta = 7.016003 uma
abundancia porcentual = 92.50%

48. Verifique que el peso atómico del magnesio es de 24.3050 uma, dada la información siguiente:

^{24}Mg, masa exacta = 23.985042 uma
abundancia porcentual = 78.99%
^{25}Mg, masa exacta = 24.98537 uma
abundancia porcentual = 10.00%
^{26}Mg, masa exacta = 25.982593 uma
abundancia porcentual = 11.01%

49. El galio tiene dos isótopos naturales, ^{69}Ga y ^{71}Ga, con masas de 68.9257 uma y 70.9249 uma, respectivamente. Calcule las abundancias de estos isótopos del galio.

50. El cobre tiene dos isótopos estables, ^{63}Cu y ^{65}Cu, con masas de 62.939598 y 64.927793, respectivamente. Calcule las abundancias de estos isótopos del cobre.

51. El litio tiene dos isótopos estables, ^{6}Li y ^{7}Li. Si sabe que el peso atómico del litio es de 6.941, diga cuál es el isótopo más abundante.

52. El argón tiene tres isótopos naturales: 0.337% de ^{36}Ar, 0.063% de ^{38}Ar y 99.60% de ^{40}Ar. Estime el peso atómico aproximado del argón. Si las masas de los isótopos son de 35.968, 37.963 y 39.962 uma, respectivamente, calcule el peso atómico del argón natural.

El mol

53. El "mol" no es más que una unidad cómoda para contar moléculas y átomos. Cite cuatro "unidades de conteo" (como la docena, para huevos y galletas) que encuentre con frecuencia.

54. Si dividimos un número de Avogadro de centavos de dólar entre los 250 millones de hombres, mujeres y niños que viven en Estados Unidos, y si cada persona pudiera contar un centavo cada segundo de cada día del año durante 8 horas al día, ¿cuánto tardarían en contar todos los centavos? ¿Cuánto tardaría usted en aburrirse contando centavos?

55. ¿Por qué cree que sea más cómodo usar alguna unidad de conteo química al realizar cálculos (los químicos han adoptado la unidad mol, pero podría haber sido una diferente) en lugar de usar moléculas individuales?

56. Calcule el número de gramos que hay en
(a) 2.5 mol de boro
(b) 0.015 mol de oxígeno
(c) 1.25×10^{-3} mol de hierro
(d) 653 mol de helio

57. Calcule el número de gramos que hay en
(a) 6.03 mol de oro
(b) 0.045 mol de uranio
(c) 15.6 mol de Ne
(d) 3.63×10^{-4} mol de plutonio

58. Calcule el número de moles representados por cada una de las cantidades siguientes:
(a) 127.08 g de Cu
(b) 20.0 g de calcio
(c) 16.75 g de Al
(d) 0.012 g de potasio
(e) 5.0 mg de americio

59. Calcule el número de moles representados por cada una de las cantidades siguientes:
(a) 16.0 g de Na
(b) 0.0034 g de platino
(c) 1.54 g de P
(d) 0.876 g de arsénico
(e) 0.983 g de Xe

60. Si colocamos un trozo de sodio metálico, Na, en una cubeta con agua, se produce una explosión violenta por la reacción entre el sodio y el agua. Si el trozo contiene 50.4 g de sodio, ¿cuántos moles de sodio se tienen?

61. El criptón no confiere realmente su fuerza a Supermán. Si tiene 0.00789 g de ese elemento gaseoso, ¿cuántos moles representa?

62. Cierta marca de gasolina tiene una densidad de 0.67 g/cm^3. Si tiene 12 galones de esta gasolina en el tanque de su automóvil, ¿cuántas libras de gasolina hay en el tanque?

63. En un experimento se necesitan 0.125 mol de sodio metálico. El sodio puede cortarse fácilmente con un cuchillo, así que si corta un bloque de sodio, ¿qué volumen deberá tener el bloque en centímetros cúbicos? Si corta un cubo perfecto, ¿qué longitud tendrá una arista del cubo? (La densidad del sodio es de 0.968 g/cm^3). (*Precaución:* El sodio es *muy* reactivo con el agua. El metal sólo deberá manejarlo un químico experimentado.)

64. Si tiene un trozo de 35.67 g de cromo metálico en su automóvil, ¿cuántos átomos de cromo tiene?

65. Si tiene un anillo que contiene 1.94 g de oro, ¿cuántos átomos de oro hay en el anillo?

66. ¿Qué masa promedio tiene un átomo de cobre?

67. ¿Qué masa promedio tiene un átomo de titanio?

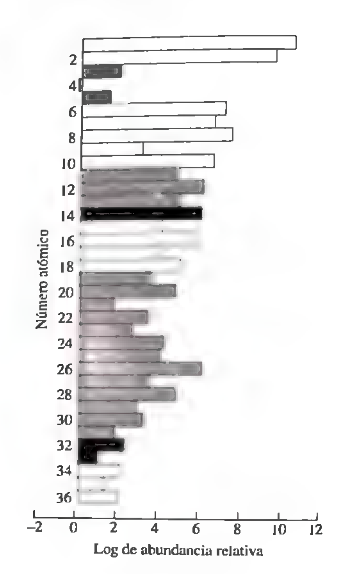
La tabla periódica

68. ¿Qué error tenía el concepto original de la tabla periódica de Mendeleev? ¿Cuál es la "ley de la periodicidad química" moderna y qué relación tiene con las ideas de Mendeleev?

69. ¿Qué diferencia hay entre un grupo y un periodo en la tabla periódica?

70. Dé los nombres y símbolos de (a) tres elementos que sean metales; (b) cuatro elementos que sean no metales; y (c) dos elementos que sean metaloides. En cada caso, ubique los elementos en la tabla periódica dando el grupo y el periodo en los que se encuentra el elemento.
71. Dé los nombres y símbolos de tres metales de transición del cuarto periodo. Busque cada uno en una enciclopedia y haga una lista de las propiedades mencionadas en la entrada de la enciclopedia. Enumere también los usos del elemento mencionado en la misma.
72. Cite dos halógenos. Busque cada uno en una enciclopedia (o en un libro como *The Handbook of Chemistry and Physics*) y haga una lista de las propiedades mencionadas en la entrada de la enciclopedia. Enumere también los usos del elemento mencionados en la misma.
73. Nombre tres elementos de transición, dos halógenos y un metal alcalino.
74. Nombre un metal alcalino, un metal alcalinotérreo y un halógeno.
75. Cite un elemento descubierto por Madame Curie. Dé su nombre, símbolo y número atómico. Use una enciclopedia para averiguar el origen de este elemento.
76. ¿Cuántos elementos hay en el grupo 4A de la tabla periódica? Dé el nombre y símbolo de cada uno de esos elementos. Indique en cada caso si se trata de un metal, un no metal o un metaloide.
77. ¿Cuántos elementos hay en el cuarto periodo de la tabla periódica? Dé el nombre y símbolo de cada uno de esos elementos. Indique en cada caso si se trata de un metal, no metal o metaloide.
78. ¿Cuál periodo de la tabla periódica es el que contiene más metales, más metaloides y más no metales?
79. ¿Cuántos periodos de la tabla periódica tienen 8 elementos, cuántos tienen 18 elementos y cuántos tienen 32 elementos?
80. El diagrama anexo grafica el logaritmo de las abundancias relativas de los elementos del 1 al 36 en el Sistema Solar. Las abundancias se dan en una escala que asigna al silicio una abundancia relativa de 1.00×10^6 cuyo logaritmo es 6.
(a) ¿Cuál es el metal más abundante?
(b) ¿Cuál es el no metal más abundante?
(c) ¿Cuál es el metaloide más abundante?
(d) ¿Cuál es el elemento de transición más abundante?
(e) ¿Cuántos halógenos se consideran en esta gráfica y cuál es el más abundante?

81. Considere otra vez la gráfica de abundancia relativa contra número atómico. ¿Puede descubrir alguna relación entre la abundancia y el número atómico? ¿Hay alguna diferencia entre los elementos con número atómico par y aquellos con número atómico impar?



Preguntas generales

82. En la muy bien escrita autobiografía de Primo Levi, *La tabla periódica*, Levi dice del cinc que "no es un elemento que dice mucho a la imaginación, es gris y sus sales son incoloras, no es tóxico ni produce reacciones cromáticas llamativas; en pocas palabras, es un metal aburrido. La humanidad lo ha conocido durante dos o tres siglos, así que no es un veterano cubierto de gloria como el cobre, y tampoco uno de estos elementos recién acuñados que todavía están rodeados del glamur de su descubrimiento". A partir de esta descripción, y de la lectura de este capítulo, haga una lista de las propiedades del cinc. Por ejemplo, incluya en su lista la posición del elemento en la tabla periódica, e indique cuántos electrones y protones tiene un átomo de cinc. ¿Qué número atómico y peso atómico tiene? El cinc es importante en nuestra economía. Consulte su enciclopedia (o un libro como *The Handbook of Chemistry and Physics*) y haga una lista de los usos del elemento.

83. La densidad de una solución de ácido sulfúrico es de 1.285 g/cm^3, y tiene 38.08% de ácido por masa. ¿Qué volumen de la solución ácida (en mL) se necesita para proporcionar 125 g de ácido sulfúrico?

84. Las distancias moleculares suelen darse en nanómetros (1 nm = 1×10^{-9} m) o en picometros (1 pm = 1×10^{-12} m). Sin embargo, también se ha usado mucho el angstrom (1 Å = 1×10^{-10} m; el angstrom no es una unidad SI). La distancia entre el átomo de Pt y el átomo de N en el fármaco de quimioterapia contra el cáncer cisplatino es de 1.97 Å. Exprese esa distancia en nm y en pm.

85. La separación entre los átomos de carbono en el diamante es de 0.154 nm. (a) Exprese su separación en metros. (b) Exprese la separación entre los átomos de carbono en angstroms (donde 1 Å = 1×10^{-10} m).

86. La unidad repetitiva más pequeña de un cristal de sal común es un cubo cuyas aristas tienen una longitud de 0.563 nm. ¿Qué volumen tiene este cubo en nm^3? ¿En cm^3?

87. El fármaco anticáncer cisplatino contiene 65.0% de platino. Si tenemos 1.53 g del compuesto, ¿cuántos gramos de platino contiene esa muestra?

88. A 25 °C la densidad del agua es de 0.997 g/cm^3, mientras que la del hielo a −10 °C es de 0.917 g/cm^3. (a) Si una botella de plástico para bebida gaseosa (volumen = 250 mL) se llena con agua pura, se tapa y luego se congela a −10 °C, ¿qué volumen ocupará el sólido? (b) Podría la botella contener el hielo?

89. Un fertilizante común que se usa en los prados lleva la designación "16-4-8". Estos números significan que el fertilizante contiene un 16% de compuestos nitrogenados, 4.0% de compuestos fosforados y 8.0% de compuestos que contienen potasio. Usted compra una bolsa de 40.0 lb de este fertilizante y lo aplica todo a su jardín. ¿Cuántos gramos del compuesto que contiene fósforo está usted aplicando? Si el compuesto fosforado contiene un 43.64% de fósforo (el resto es oxígeno), ¿cuántos gramos de fósforo hay en 40.0 lb de fertilizante?

90. Desde hace varias décadas se ha practicado la fluoruración de los suministros de agua de las ciudades en Estados Unidos porque se considera que el fluoruro evita las caries dentales, sobre todo en los niños pequeños. Esto se hace agregando continuamente fluoruro de sodio al agua que sale de un reservorio. Suponga que vive en una ciudad de tamaño mediano con 150,000 habitantes y que cada persona usa 175 gal de agua al día. ¿Cuántas toneladas de fluoruro de sodio tendría que agregar al suministro de agua cada año (365 días) para tener la concentración requerida de 1 parte por millón (esto es, 1 ton de fluoruro por cada millón de toneladas de agua)? (El fluoruro de sodio tiene un 45.0% de fluoruro, y un galón estadounidense de agua tiene una masa de 8.34 lb.)

91. ¿Qué ocupa un mayor volumen, 600 g de agua (con una densidad de 0.995 g/cm^3) o 600 g de plomo (con una densidad de 11.34 g/cm^3)?

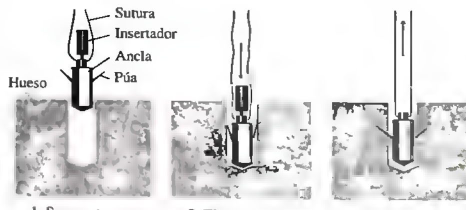
92. Podemos identificar un metal determinando con gran exactitud su densidad. Un trozo de metal desconocido, con una masa de 29.454 g, tiene 2.35 cm de largo, 1.34 cm de ancho y 1.05 cm de espesor. ¿Cuál de los siguientes es el elemento?
(a) níquel, 8.91 g/cm^3 (c) cinc, 7.14 g/cm^3
(b) titanio, 4.50 g/cm^3 (d) estaño, 7.23 g/cm^3

93. Cite tres elementos con los que se haya encontrado hoy. (Nombre sólo los que haya visto como elementos, no los que estén en compuestos.) Dé la ubicación de cada uno de esos elementos en la tabla periódica especificando el grupo y el periodo en el que se encuentra.

94. El potasio tiene tres isótopos estables, ^{39}K, ^{40}K y ^{41}K, pero el ^{40}K tiene una abundancia natural muy baja. ¿Cuál de los otros dos es el más abundante?

95. La figura 2.16 de la pág. 50 muestra el espectro de masas de los isótopos del neón. Escriba los símbolos de los isótopos. ¿Cuál es el isótopo más abundante? ¿Cuántos protones, neutrones y electrones tiene este isótopo? Sin ver una tabla periódica, dé el peso atómico aproximado del neón.

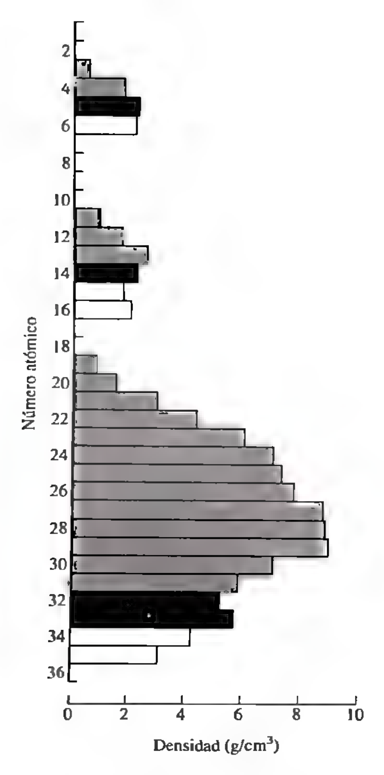
96. Cuando un atleta se desgarra ligamentos y tendones, se pueden unir quirúrgicamente al hueso para mantenerlos en su lugar hasta que se vuelvan a pegar por sí solos. Sin embargo, un problema de las técnicas actuales es que los tornillos y arandelas que se emplean con frecuencia son demasiado grandes para colocarse de forma exacta y correcta. Por ello, se ha inventado un dispositivo nuevo que contiene titanio, y ya se está comenzando a usar. (Véase la figura más adelante.)
(a) Dé el símbolo, número atómico y peso atómico del titanio.
(b) ¿En qué grupo y periodo se encuentra? Mencione los otros elementos de su grupo.
(c) ¿Qué propiedades químicas supone usted que hacen al titanio una opción excelente para ésta y otras aplicaciones quirúrgicas?
(d) Use un diccionario (o un libro como el *The Handbook of Chemistry and Physics*) para preparar una lista de las propiedades del elemento y de sus usos.



1. Se ensartan suturas en el ancla, que luego se coloca en el insertador.
2. El ancla se empuja para meterla en el agujero; esto hace que las púas se compriman.
3. Se aplica tensión, lo que hace que las púas se abran y fijen el ancla.

97. La gráfica siguiente muestra la variación de la densidad con el número atómico para los primeros 36 elementos. Use esta gráfica para contestar las siguientes preguntas:
(a) ¿Cuáles son los tres elementos de esta serie que tienen los valores de densidad más altos? ¿Qué densidad aproximada tienen? ¿Estos elementos son metales o no metales?

(b) ¿Cuál elemento del segundo periodo tiene la densidad más alta? ¿Cuál elemento del tercer periodo tiene la densidad más alta? ¿Qué tienen en común estos dos elementos? (c) Algunos elementos tienen densidades tan bajas que no se pueden mostrar en la gráfica. ¿De qué elementos se trata? ¿Qué propiedad tienen en común?



98. Crucigrama: En el crucigrama de 2 × 2 de la derecha, cada letra debe ser la correcta en cuatro sentidos: horizontalmente, verticalmente, diagonalmente y por sí sola. En lugar de palabras, use símbolos de elementos. Cuando el acertijo esté completo, los cuatro espacios contendrán los símbolos traslapantes de diez elementos. Sólo hay una solución correcta.*

Horizontales

1–2: Símbolo de dos letras de un metal empleado en tiempos antiguos

3–4: Símbolo de dos letras de un metal que arde en aire y está en el Grupo 5A

Verticales

1–3: Símbolo de dos letras de un metaloide

2–4: Símbolo de dos letras de un metal empleado en monedas estadounidenses

Cuadrados individuales (todos símbolos de una letra)

1: Un no metal colorido

2: Un no metal gaseoso incoloro

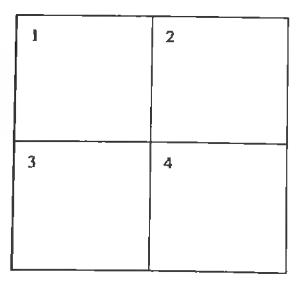
3: Un elemento que produce el color verde en fuegos artificiales

4: Un elemento que tiene usos medicinales

Diagonales

1–4: Símbolo de dos letras de un elemento empleado en electrónica

2–3: Símbolo de dos letras de un metal empleado con Zr en la producción de alambres para imanes superconductores



99. Haga un dibujo que muestre las posiciones aproximadas de todos los protones, electrones y neutrones de un átomo de helio 4. Asegúrese de que su diagrama indique tanto el número como la posición de cada tipo de partícula.

100. Las gemas y piedras preciosas se miden en quilates, una unidad de peso que equivale a 200 mg. Si tiene un diamante de 2.3 quilates en un anillo, ¿cuántos moles de carbono tiene?

101. Los mercados internacionales de metales preciosos operan en la unidad de peso "onza troy" (donde 1 onza troy equivale a 31.1 g). El platino se vende a 325 dólares por onza troy. (a) ¿Cuántos moles hay en una onza troy de platino? (b) Si puede gastar 5000 dólares, ¿cuántos gramos y moles de platino puede adquirir?

102. Los precios del oro fluctúan, dependiendo de la situación internacional. Si el oro se está vendiendo a $338.70 la onza troy, ¿cuánto deberá gastar para adquirir 1.00 mol de oro? (1 onza troy equivale a 31.1 g.)

103. La Estatua de la Libertad en la bahía de Nueva York está hecha de láminas de cobre de 2.00×10^5 lb atornilladas a un armazón de acero. ¿Cuántos gramos y cuántos moles de cobre representa esto? (1 lb = 454 g.)

104. Un tramo de alambre de cobre mide 25 pies de largo y tiene un diámetro de 2.0 mm. El cobre tiene una densidad de 8.92 g/cm³. ¿Cuántos moles de cobre y cuántos átomos de cobre hay en el trozo de alambre?

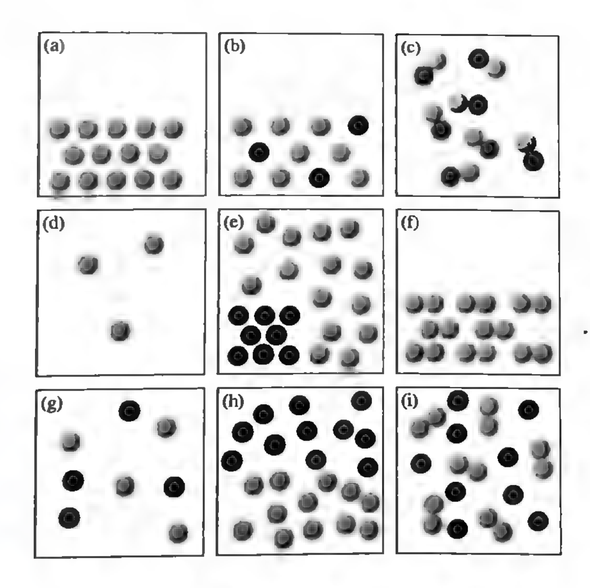
*Este acertijo apareció en *Chemical and Engineering News*, 14 de diciembre de 1987, pág. 86 (presentado por S.J. Cyvin), y en *Chem Matters*, octubre de 1988.

Aplicación de conceptos

105. ¿Cuáles conjuntos de valores son posibles? ¿Por qué no son posibles los demás?

	Número de masa	Número atómico	Número de protones	Número de neutrones
(a)	19	42	19	23
(b)	235	92	92	143
(c)	53	131	131	79
(d)	32	15	15	15
(e)	14	7	7	7
(f)	40	18	18	40

106. ¿Cuál par tiene el mayor número de partículas? Explique por qué.
(a) 1 mol de Cl o 1 mol de Cl_2
(b) 1 molécula de O_2 o 1 mol de O_2
(c) 1 átomo de nitrógeno o 1 molécula de nitrógeno
(d) 6.022×10^{23} moléculas de flúor o 1 mol de moléculas de flúor
(e) 20.2 g de Ne o 1 mol de Ne
(f) 1 molécula de Br_2 o 159.8 g de Br_2
(g) 107.9 g de Ag o 6.9 g de Li
(h) 58.9 g de Co o 58.9 g de Cu
(i) 1 g de calcio o 6.022×10^{23} átomos de calcios
(j) 1 g de átomos de cloro o 1 g de moléculas de cloro



107. ¿Qué tiene mayor masa? Explique por qué.
(a) 1 mol de hierro o 1 mol de aluminio
(b) $6\,022 \times 10^{23}$ átomos de plomo o 1 mol de plomo
(c) 1 átomo de cobre o 1 mol de cobre
(d) 1 mol de Cl o 1 mol de Cl_2
(e) 1 g de átomos de oxígeno o 1 g de moléculas de oxígeno
(f) 24.3 g de Mg o 1 mol de Mg
(g) 1 mol de Na o 1 g de Na
(h) 4.0 g de He o 6.022×10^{23} átomos de He
(i) 1 molécula de I_2 o 1 mol de I_2
(j) 1 molécula de oxígeno o 1 átomo de oxígeno

108. Un grupo de astronautas en una nave encuentra por accidente un "pliegue" del espacio que los deja atrapados en un universo alterno donde los elementos químicos son muy diferentes de aquellos a los que están acostumbrados. Los astronautas determinan estas propiedades para los elementos que descubrieron:

Símbolo atómico	Peso atómico	Estado	Color	Conductividad eléctrica	Reactividad eléctrica
A	3.2	Sólido	Plateado	Alta	Mediana
D	13.5	Gas	Incoloro	Muy baja	Muy alta
E	5.31	Sólido	Dorado	Muy alta	Mediana
G	15.43	Sólido	Plateado	Alta	Mediana
J	27.89	Sólido	Plateado	Alta	Mediana
L	21.57	Líquido	Incoloro	Muy baja	Mediana
M	11.23	Gas	Incoloro	Muy baja	Muy baja
Q	8.97	Líquido	Incoloro	Muy baja	Mediana
R	1.02	Gas	Incoloro	Muy baja	Muy alta
T	33.85	Sólido	Incoloro	Muy baja	Mediana
X	23.68	Gas	Incoloro	Muy baja	Muy baja
Z	36.2	Gas	Incoloro	Muy baja	Mediana
Ab	29.85	Sólido	Dorado	Muy alta	Mediana

(a) Acomode estos elementos en una tabla periódica.
(b) Si se descubre un elemento nuevo, X, con peso atómico 25.84, ¿qué propiedades tendría? ¿Dónde encajaría dentro de la tabla periódica que construyó?
(c) ¿Hay elementos que no se hayan descubierto aún? De ser así, ¿qué propiedades tendrían?

109. Conteste las siguientes preguntas utilizando las figuras (a) a (i) de la izquierda. (Cada pregunta podría tener más de una respuesta.)
(a) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de sólido?
(b) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de líquido?
(c) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de gas?
(d) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de un elemento?
(e) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de un compuesto?
(f) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de una sustancia pura?
(g) ¿Cuál representa partículas en nanoescala de una muestra de de una mezcla?

CAPÍTULO

3 Compuestos químicos

Desde que la aspirina fue sintetizada por primera vez hace poco más de un siglo, se han desarrollado otros analgésicos, sobre todo en los últimos 20 años; entre ellos están el ibuprofeno (Advil), el acetaminofeno (Tylenol) y el naproxeno (Aleve). Estos fármacos, como todos los compuestos, contienen átomos de al menos dos elementos. La aspirina, el ibuprofeno y el naproxeno contienen carbono, hidrógeno y oxígeno; el acetaminofeno también contiene nitrógeno. • ¿Qué fórmula tiene el ibuprofeno? La respuesta a esta pregunta forma parte del problema sinóptico del final de este capítulo. *(George Semple)*

La civilización ha luchado una larga y ardua batalla contra el malestar, el dolor y las enfermedades. Hace más de 2300 años, el famoso médico griego Hipócrates describió los efectos analgésicos de una infusión preparada con la corteza del sauce. Hace poco más de un siglo se logró aislar la sustancia responsable de los poderes curativos de la corteza del sauce y se le identificó como ácido salicílico. Sin embargo, el ácido salicílico tiene ciertos efectos colaterales preocupantes, entre ellos el de provocar malestar estomacal. En un intento por reducir los efectos colaterales, Felix Hofman, químico alemán, experimentó con moléculas relacionadas estrechamente con la del ácido salicílico. En 1898 su "retoque molecular" dio pie a un nuevo compuesto que se ha convertido en uno de los fármacos más ampliamente utilizados en el mundo, la aspirina.

La síntesis de compuestos nuevos para medicina ha logrado éxitos notables en los últimos 50 años y sobre todo en las últimas tres décadas. La síntesis química también produce compuestos nuevos que se usan en campos tan diversos como los cosméticos, la tecnología electrónica y los materiales de construcción.

Tal vez la actividad que más define a los químicos sea la preparación de compuestos químicos nuevos, sustancias que en la nanoescala consisten en nuevas combinaciones únicas de átomos. Estos compuestos pueden tener propiedades similares a las de compuestos ya existentes, o pueden ser muy distintos. A menudo los químicos pueden idear a la medida un compuesto nuevo con las propiedades que se desean. Todos los compuestos contienen átomos por lo menos de dos elementos, y algunos compuestos contienen muchos más. Este capítulo trata dos tipos generales principales de compuestos químicos: los que consisten en moléculas discretas y los que se componen de átomos con carga positiva o negativa llamados iones. También examinaremos la forma en que se representan las sustancias con símbolos, fórmulas y nombres.

3.1 COMPUESTOS MOLECULARES

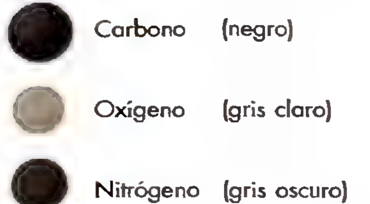
En un **compuesto molecular,** en el nivel de nanoescala, átomos de dos o más elementos diferentes se combinan en las unidades independientes conocidas como moléculas *(⇐ pág. 32).* A diario inhalamos, exhalamos, metabolizamos y utilizamos de muchas otras maneras miles de compuestos moleculares. El agua, el dióxido de carbono, la sacarosa (azúcar de mesa), el alcohol etílico y la cafeína se cuentan entre los numerosos compuestos moleculares comunes.

Fórmulas moleculares

La composición de un compuesto molecular se representa en forma escrita con su **fórmula molecular** en la que se indican el número y las clases de los átomos que se combinan en una molécula del compuesto, mediante subíndices y los símbolos de los elementos. Por ejemplo, la fórmula del agua, H_2O, muestra que cada molécula tiene tres átomos, dos de hidrógeno y uno de oxígeno. El subíndice a la derecha del símbolo de un elemento indica el número de átomos de ese elemento que hay en la molécula. Si se omite el subíndice, se sobreentiende que es 1, como el de O en H_2O. Estos mismos principios aplican a las fórmulas de todas las moléculas.

Algunos elementos también se componen de moléculas *(⇐ **pág. 32**).* En el oxígeno, por ejemplo, dos átomos de oxígeno se unen para formar una molécula de O_2.

El etanol y el octano son ejemplos de **compuestos orgánicos.** Los compuestos orgánicos siempre contienen carbono, casi siempre contienen hidrógeno y pueden contener oxígeno, nitrógeno, azufre o fósforo. Tales compuestos tienen gran interés porque constituyen la base de la ropa que usamos, los alimentos que comemos y los organismos vivos de nuestro entorno.



Hidrógeno (blanco, esfera chica)

Carbono (negro)

Oxígeno (gris claro)

Nitrógeno (gris oscuro)

Azufre (blanco, esfera grande)

Nombre	Fórmula molecular	Número y tipo de átomos	Modelo molecular
Dióxido de carbono	CO_2	3 en total: 1 de carbono, 2 de oxígeno	
Amoniaco	NH_3	4 en total: 1 de nitrógeno, 3 de hidrógeno	
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	7 en total: 2 de hidrógeno, 1 de azufre, 4 de oxígeno	
Etanol	C_2H_6O	9 en total: 2 de carbono, 6 hidrógeno, 1 de oxígeno	
Octano	C_8H_{18}	26 en total: 8 de carbono 18 de hidrógeno	

El etanol (conocido comúnmente como alcohol etílico) se produce por la fermentación de azúcar, almidón o celulosa. Como alternativa, se puede sintetizar a partir de moléculas más sencillas, proceso que produce unos 550 millones de libras al año en Estados Unidos. Este alcohol se encuentra en muchas bebidas populares, y también se le usa mucho para disolver otras sustancias químicas, por lo que lo encontramos en artículos de tocador y medicamentos. Además, el etanol se usa como germicida, y quizá pronto se le pueda utilizar más ampliamente en Estados Unidos como combustible para automóviles.

Podría haber varias formas de escribir la fórmula molecular de un compuesto. La fórmula que dimos antes para el etanol, C_2H_6O, es un ejemplo de fórmula molecular sencilla. En el caso de un compuesto orgánico, los símbolos de los elementos distintos del carbono a menudo se escriben en orden alfabético, cada uno con un subíndice que indica el número total de átomos de ese tipo en la molécula. La fórmula también puede escribirse en una forma modificada que muestre cómo están agrupados los átomos en la molécula. Tales fórmulas, llamadas **fórmulas semidesarrolladas**, destacan los grupos de átomos químicamente importantes en la molécula. En el caso del etanol la fórmula semidesarrollada es CH_3CH_2OH. Esto indica que el átomo de carbono de un extremo tiene tres hidrógenos unidos a él. Este átomo de carbono tam-

bién está unido a un segundo átomo de carbono que está unido a dos átomos de hidrógeno y un grupo –OH. El OH unido al átomo de C es importante porque es un grupo que está presente en todos los alcoholes. El grupo –OH es un ejemplo de **grupo funcional,** que es un grupo de átomos distintivo que, al formar parte de una molécula orgánica, imparte propiedades específicas a la molécula. Un grupo funcional es a menudo la parte de la molécula que cambia cuando reacciona con otro átomo o molécula.

Los grupos funcionales son los responsables del comportamiento químico característico de los compuestos orgánicos. Por ejemplo, la química de los alcoholes depende de la presencia de un grupo –OH unida a un átomo de C. Así, el etanol (CH_3CH_2OH) es similar al propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) y a otros alcoholes.

Los compuestos orgánicos se dividen en clases según sus grupos funcionales. Por ejemplo, los compuestos que tienen grupos –OH se clasifican como alcoholes. En la tabla E.2 del apéndice E.2, Grupos funcionales, se da una lista completa de las clases de compuestos orgánicos.

El lector también verá las fórmulas de las moléculas escritas a modo de mostrar la forma en que los átomos de las moléculas están unidos entre sí. Éstas se llaman **fórmulas estructurales.** A continuación ilustramos las tres formas diferentes de escribir fórmulas moleculares para el caso del etanol:

fórmula estructural

```
    H  H
    |  |
 H—C—C—O—H
    |  |
    H  H
```

Como se ilustró antes para los elementos moleculares (*pág. 32*), los compuestos moleculares también se representan con modelos de llenado de espacios o de esferas y varillas:

C_2H_6O
fórmula estructural

CH_3CH_2OH
fórmula semidesarrollada

Modelo de esferas y varillas

Modelo de llenado de espacios

A continuación se dan ejemplos adicionales de fórmulas estructurales. Se puede determinar la fórmula molecular del compuesto a partir de la fórmula estructural con sólo contar los átomos.

```
    H                 F
    |                 |
 H—C—N—H          Cl—C—F
    |  |              |
    H  H              Cl
```

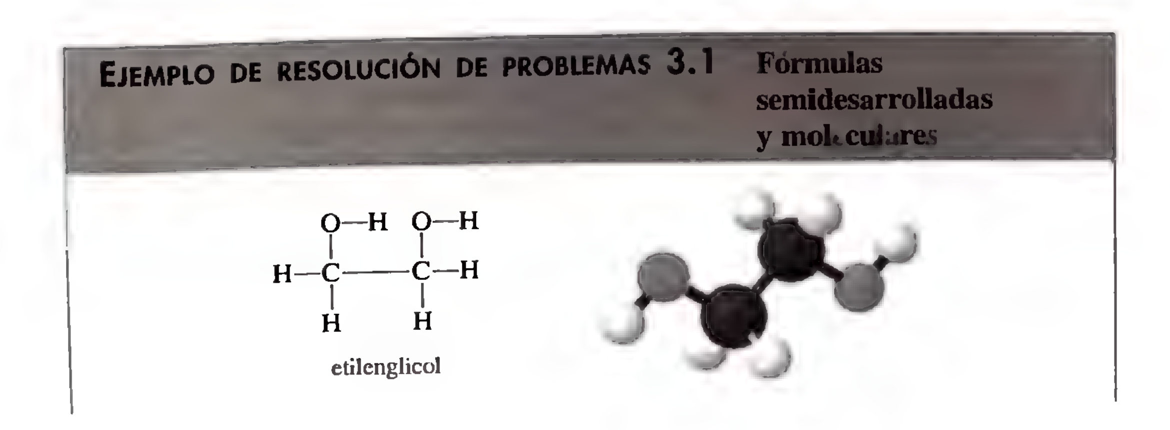
metilamina (CH_3NH_2, CH_5N)

CFC-12, un clorofluorocarbono (CCl_2F_2)

La metilamina contiene el grupo funcional amino, $-NH_2$, y es el miembro más sencillo de la clase de compuestos orgánicos llamados aminas.

CFC-12 es un código industrial empleado por los fabricantes para designar el compuesto cuya fórmula estructural se muestra.

Ejemplo de resolución de problemas 3.1 Fórmulas semidesarrolladas y moleculares



etilenglicol

```
H   H   O—H  H
|   |   |    |
H—C—C—C——C—H
|   |   |    |
H   H   H    H
```

2-butanol

```
    H   F
    |   |
H—C—C—F
    |   |
    F   F
```

HCFC-134a

Las fórmulas estructurales y modelos moleculares anteriores corresponden al etilenglicol, el 2-butanol y el HCFC-134a (éste es una notación en código industrial para este compuesto), respectivamente.

(a) Escriba la fórmula molecular de cada uno de los compuestos anteriores.

(b) Escriba las fórmulas semidesarrolladas del etilenglicol y del 2-butanol.

Respuesta

(a) Las fórmulas moleculares son las siguientes: etilenglicol, $C_2H_6O_2$; 2-butanol, $C_4H_{10}O$; y HCFC-134a, $C_2H_2F_4$.

(b)

```
                     OH
                     |
HOCH2CH2OH    CH3CH2CHCH3
etilenglicol     2-butanol
```

Explicación

(a) Basta con contar los átomos de cada compuesto para obtener las fórmulas moleculares: el etilenglicol es $C_2H_6O_2$; el 2-butanol es $C_4H_{10}O$; y el HCFC-134a es $C_2H_2F_4$.

(b) En las fórmulas semidesarrolladas cada átomo de carbono y sus átomos de hidrógeno se escriben sin líneas conectoras (CH_3, CH_2 o CH). Los demás grupos por lo regular se escriben en la misma línea que los átomos de carbono e hidrógeno si los grupos están al principio o al final de la molécula; si no, se conectan arriba o abajo de la línea con líneas rectas a los átomos de carbono respectivos. Las fórmulas semidesarrolladas destacan los grupos importantes de las moléculas, como el –OH del 2-butanol y del etilenglicol.

```
                     OH
                     |
HOCH2CH2OH    CH3CH2CHCH3
etilenglicol     2-butanol
```

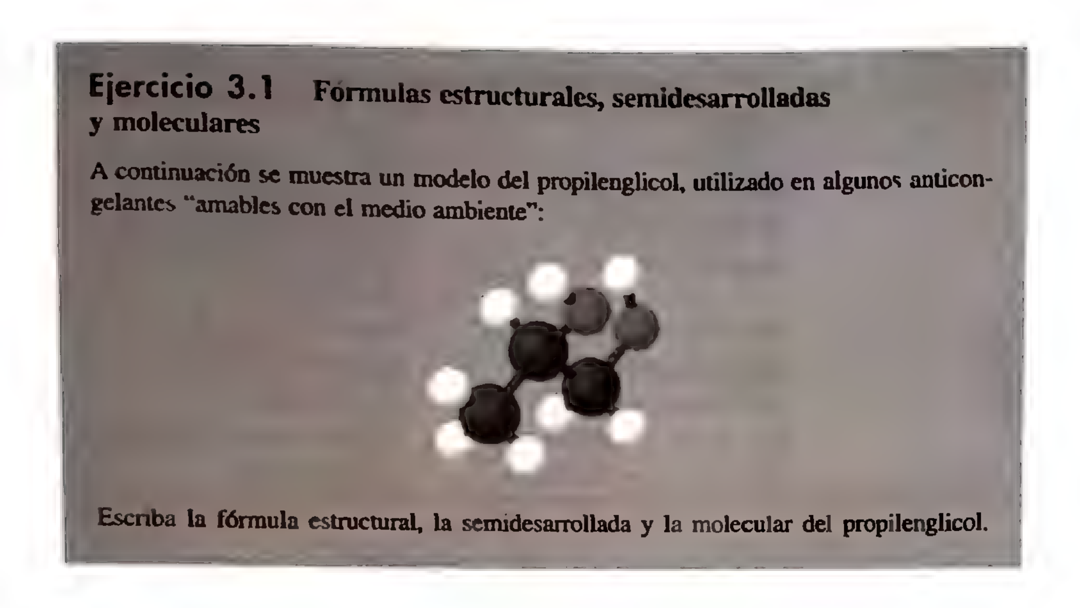
Práctica de resolución de problemas 3.1

Escriba las fórmulas moleculares de los compuestos siguientes.

(a) Trifosfato de adenosina (ATP), una fuente de energía en reacciones bioquímicas; contiene 10 átomos de carbono, 11 de hidrógeno, 13 de oxígeno, 5 de nitrógeno y 3 de fósforo por molécula.

(b) Capsaicina, el ingrediente activo de los chiles; tiene 18 carbonos, 27 hidrógenos, 3 oxígenos y 1 nitrógeno por molécula.

(c) Ácido oxálico, presente en el ruibarbo; tiene la fórmula semidesarrollada CO_2HCO_2H.



Ejercicio 3.1 Fórmulas estructurales, semidesarrolladas y moleculares

A continuación se muestra un modelo del propilenglicol, utilizado en algunos anticongelantes "amables con el medio ambiente":

Escriba la fórmula estructural, la semidesarrollada y la molecular del propilenglicol.

3.2 NOMBRES DE LOS COMPUESTOS MOLECULARES BINARIOS

Cada elemento tiene un nombre único y lo mismo sucede con cada compuesto químico, sin importar el tipo de compuesto de que se trate. Esto es útil porque si varios compuestos compartieran el mismo nombre no habría forma de saber cuál compuesto específico usar en un experimento. Para evitar semejantes confusiones, a cada compuesto se le asigna un nombre de forma sistemática. Comenzaremos por aplicar las reglas para nombrar sistemáticamente los compuestos binarios simples, y luego presentaremos otras reglas de nomenclatura conforme las vayamos necesitando. Los **compuestos moleculares binarios** consisten en moléculas que contienen átomos sólo de dos elementos.

Hay un compuesto binario del hidrógeno con cada uno de los no metales (excepto los gases nobles). En el caso de los compuestos con oxígeno, azufre, y los halógenos, el hidrógeno se escribe primero en la fórmula y se nombra al último. Primero se nombra el otro no metal, cambiando el nombre del elemento de modo que termine en *-uro* (el azufre y el oxígeno cambian a *sulfuro* y *óxido*, respectivamente). Por ejemplo, el nombre del HCl es cloruro de hidrógeno.

Fórmula	Nombre
HBr	Bromuro de hidrógeno
HI	Yoduro de hidrógeno
H_2Se	Seleniuro de hidrógeno

(Los compuestos del hidrógeno con carbono se tratan en la Sección 3.3.)

Muchos otros compuestos binarios contienen elementos no metálicos de los Grupos 4A, 5A, 6A y 7A. En estos compuestos los elementos se escriben en la fórmula en orden según el número de grupo, pero se nombran en el orden inverso. En tales compuestos se usan prefijos para designar el número de átomos de un tipo específico. Los prefijos empleados (que se dan en la Tabla 3.1) incluyen *mono-* (1), *di-* (2), *tri-* (3), *tetra-* (4), *penta-* (5), *hexa-* (6), etc. La tabla 3.2 ilustra la aplicación de estos prefijos.

TABLA 3.1 Prefijos usados para los nombres de compuestos binarios de no metales

Prefijo	Nombre
Mono-	1
Di-	2
Tri-	3
Tetra-	4
Penta-	5
Hexa-	6
Hepta-	7
Octa-	8
Nona-	9
Deca-	10

TABLA 3.2 Ejemplos de nombres de compuestos binarios

Compuesto	Nombre	Uso
CO	Monóxido de carbono	Fabricación de acero
NO_2	Dióxido de nitrógeno	Preparación de ácido nítrico
N_2O	Óxido de dinitrógeno	Anestésico, propulsor de aerosoles
N_2O_5	Pentóxido de dinitrógeno	Forma ácido nítrico
PBr_3	Tribromuro de fósforo	Forma ácido fosforoso
PBr_5	Pentabromuro de fósforo	Forma ácido fosfórico
SF_6	Hexafluoruro de azufre	Aislante de transformadores
P_4O_{10}	Decaóxido de tetrafósforo	Agente secador

Varios compuestos binarios de no metales se descubrieron y nombraron hace muchos años, antes de que se establecieran las reglas de nomenclatura. Estos nombres comunes se siguen usando y, al ser no sistemáticos, simplemente deben aprenderse.

Por tradición, la fórmula H_2O se escribe con H antes de O, y los compuestos de hidrógeno de los Grupos 6A y 7A son H_2S, H_2Se y HF, HC1, HBr y HI. Otros compuestos que contienen H generalmente se escriben con el átomo de H después del otro átomo.

Compuesto	Nombre común
H_2O	Agua
NH_3	Amoniaco
N_2H_4	Hidracina
PH_3	Fosfina
NO	Óxido nítrico
N_2O	Óxido nitroso ("gas hilarante")

Ejercicio 3.2 Nombres y fórmulas de compuestos

Dé la fórmula de cada uno de los compuestos binarios de no metales siguientes:

(a) Disulfuro de carbono (c) Dibromuro de azufre (e) Difluoruro de oxígeno
(b) Tricloruro de fósforo (d) Dióxido de selenio (f) Trióxido de xenón

3.3 COMPUESTOS ORGÁNICOS: HIDROCARBUROS

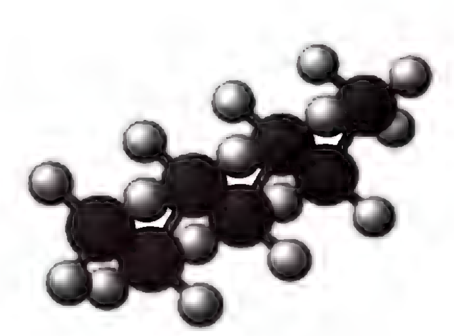
Los **hidrocarburos** son compuestos orgánicos formados exclusivamente por carbono e hidrógeno. Son los más sencillos de la increíble variedad de compuestos orgánicos que son el resultado de la singular capacidad de los átomos de carbono para enlazarse (conectarse) entre sí. Los compuestos orgánicos tienen muchos tamaños y formas porque cada átomo de carbono se puede conectar con hasta otros cuatro átomos de carbono.

Las fórmulas moleculares de los hidrocarburos tradicionalmente se escriben con el C primero, y luego el H. Un ejemplo es el metano, CH_4, el miembro más sencillo de la importante clase de hidrocarburos llamados **alcanos,** que son útiles como combustibles y lubricantes. Un alcano es un hidrocarburo que tiene la fórmula general C_nH_{2n+2}, donde *n* es un número entero. Los nombres de todos los alcanos terminan en *-ano* (Tabla 3.3). Los primeros cuatro alcanos (n + 1 a 4) tienen nombres comunes que simplemente deben recordarse. Cuando *n* es de cinco o más, el prefijo (***pág. 83, Tabla 3.1***) indica el número de átomos de carbono que hay en la molécula. Por ejemplo, el alcano de seis carbonos es el *hexano.*

TABLA 3.3 **Ejemplos de hidrocarburos alcanos, C_nH_{2n+2}***

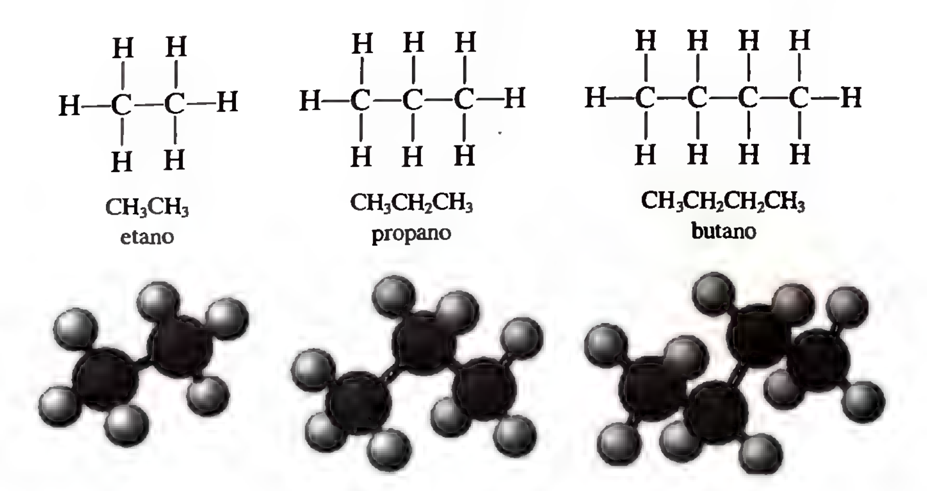
Fórmula molecular	Nombre	Estado a temperatura ambiente
CH_4	Metano	Gaseoso
C_2H_6	Etano	
C_3H_8	Propano	
C_4H_{10}	Butano	
C_5H_{12}	Pentano	Líquido
C_6H_{14}	Hexano	
C_7H_{16}	Heptano (hepta = 7)	
C_8H_{18}	Octano (octa = 8)	
C_9H_{20}	Nonano (nona = 9)	
$C_{10}H_{22}$	Decano (deci = 10)	
$C_{17}H_{36}$	Heptadecano (heptadeca = 17)	Sólido
$C_{18}H_{38}$	Octadecano (octadeca = 18)	
$C_{19}H_{40}$	Nonadecano (nonadeca = 19)	
$C_{20}H_{42}$	Eicosan (eicosa = 20)	

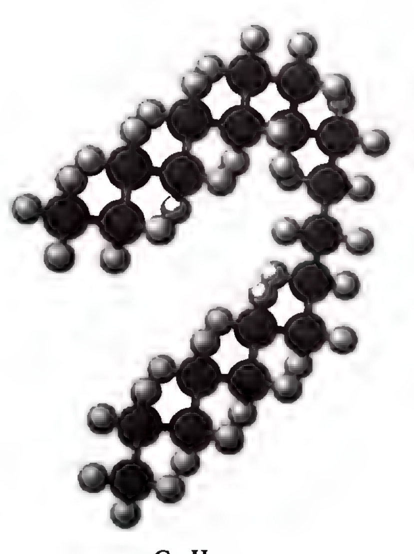
*Esta tabla muestra sólo alcanos selectos. Se conocen bien compuestos líquidos con 11 a 16 átomos de carbono.



$CH_3(CH_2)_5CH_3$
heptano

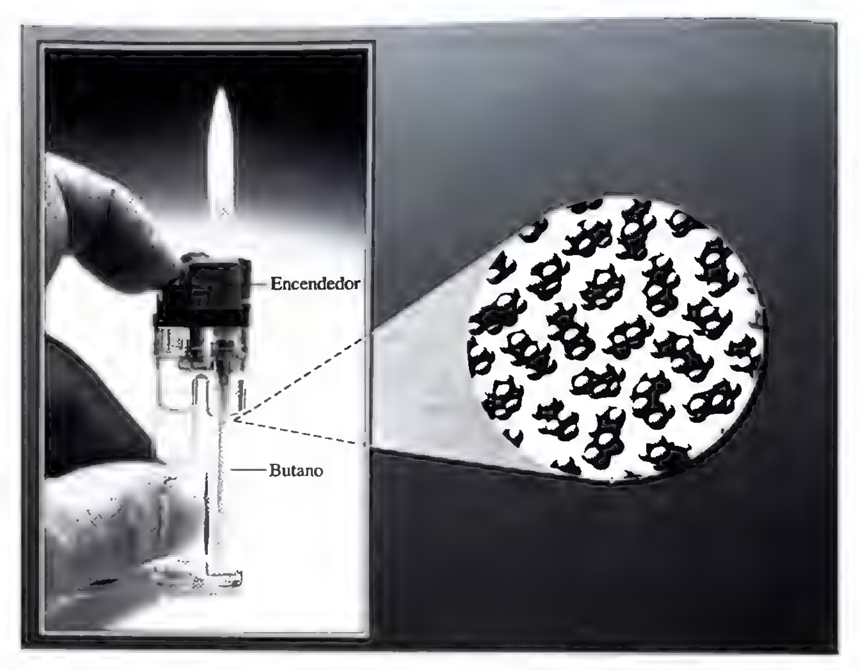
Los primeros cuatro alcanos son importantes comercialmente. El metano, el alcano más simple, constituye cerca del 85% del gas natural. También se cree que el metano contribuye al calentamiento global por el "efecto de invernadero" (Sección 11.4). El etano, propano y butano se queman para proporcionar calor a hogares e industrias. En estos alcanos simples los átomos de carbono están conectados en cadenas lineales no ramificadas y cada átomo de carbono está unido a dos o tres átomos de hidrógeno, como se aprecia en sus fórmulas estructurales y semidesarrolladas.





$C_{20}H_{42}$
eicosano

Los alcanos más grandes se caracterizan por cadenas cada vez más largas de átomos de carbono. Dos de esos alcanos son el heptano (C_7H_{16}) y el eicosano ($C_{20}H_{42}$) que se encuentran en el petróleo y en la cera de parafina, respectivamente.



El butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) es el combustible en este encendedor. Las moléculas de butano están presentes en los estados líquido y gaseoso en el encendedor. *(C.D. Winters)*

Ejercicio 3.3 Fórmulas moleculares de alcanos

(a) Utilizando la fórmula general de los alcanos, escriba la fórmula molecular de los alcanos que tienen 16 átomos de carbono y 28 átomos de carbono.
(b) ¿Cuántos átomos de carbono y de hidrógeno hay en el tetradecano?

Las estructuras moleculares de los hidrocarburos constituyen el esqueleto de todos los compuestos orgánicos. Unos cuantos miembros simples de la clase de compuestos orgánicos conocidos como **alcoholes** ilustran cómo es posible esto. Ya antes señalamos que los grupos funcionales imparten propiedades distintivas a los compuestos orgánicos. En los alcoholes, el grupo funcional consiste en la combinación de un átomo de oxígeno y un átomo de hidrógeno (OH), con el átomo de O conectado a un átomo de carbono. Un grupo funcional ocupa el lugar de uno o más átomos de hidrógeno en un hidrocarburo. Por ejemplo, los tres alcoholes más sencillos son: metanol, etanol y propanol.

Alcano		Alcohol	
Metano	CH_4	Metanol	CH_3OH
Etano	CH_3CH_3	Etanol	CH_3CH_2OH
Propano	$CH_3CH_2CH_3$	Propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$

Ejercicio 3.4 Fórmulas estructurales

Escriba la fórmula estructural del propanol.

Ejercicio 3.5 Fórmulas estructurales

Otro alcohol tiene la misma fórmula molecular que el propanol, pero el grupo –OH está conectado a un átomo de carbono diferente. Escriba la fórmula estructural de este pariente molecular del propanol.

3.4 ALCANOS Y SUS ISÓMEROS

Dos o más compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes acomodos de los átomos se llaman **isómeros.** Los isómeros difieren en una o más propiedades físicas o químicas, como punto de ebullición, color, solubilidad, reactividad y densidad. Puede haber varios tipos de isomería distintos, sobre todo en los compuestos orgánicos. Los **isómeros constitucionales** (llamados también isómeros estructurales) son compuestos que tienen la misma fórmula y que difieren en el orden en que sus átomos están enlazados.

En este contexto, "cadena lineal" se refiere a una cadena de átomos de carbono que no tiene ramificaciones a otros átomos de carbono; los átomos de carbono están en una secuencia no ramificada. Como puede verse por las estructuras moleculares, la cadena no es realmente lineal, sino más bien zigzagueante.

Isómeros de alcanos de cadena lineal y ramificada

Los primeros tres alcanos —metano (CH_4), etano (CH_3CH_3) y propano ($CH_3CH_2CH_3$)— sólo tienen un posible acomodo estructural. Puede haber isómeros constitucionales del butano ($CH_3CH_2CH_2CH_3$) y de los miembros superiores de las series gracias a la posibilidad de ramificación de la cadena. El butano tiene dos posibles acomodos estructurales.

Fórmula molecular	Fórmula semidesarrollada	Fórmula estructural	Modelo molecular
C_4H_{10}	Butano $CH_3(CH_2)_2CH_3$ Punto de fusión −138 °C Punto de ebullición −0.5 °C Densidad 0.58 g/L	H H H H H—C—C—C—C—H H H H H	
C_4H_{10}	Metilpropano $CH_3CH(CH_3)CH_3$ Punto de fusión −159 °C Punto de ebullición −11.6 °C Densidad 0.60 g/L	H H H—C—H H H—C——C——C—H H H H	

Históricamente, los hidrocarburos de cadena lineal recibían el nombre de hidrocarburos *normales*, y se anteponía *n*- como prefijo a sus nombres. En la actualidad se ha dejado de usar la *n*-. Si el nombre de un hidrocarburo se da sin una indicación de que el compuesto es de cadena ramificada, se da por hecho que es un hidrocarburo de cadena lineal

Éstos son isómeros constitucionales porque tienen la misma fórmula molecular, pero son compuestos diferentes con distintas propiedades. La isomería constitucional es como lo que se obtiene cuando un niño construye muchas estructuras diferentes con el mismo conjunto de bloques de construcción si usa todos los bloques en cada estructura.

El metilpropano, el isómero de cadena ramificada del butano, tiene un grupo "metilo" ($—CH_3$) unido al átomo central de carbono. Éste es el ejemplo más sencillo de los fragmentos de alcanos llamados **grupos alquilo.** En este caso, la eliminación de un átomo de H del metano da el **grupo metilo.**

$$CH_4 \xrightarrow{-H} —CH_3 \quad \text{o} \quad —CH_3 \left(\text{también se escribe } CH_3—\right)$$

La eliminación de un átomo de H del etano da un grupo etilo:

$$CH_3CH_3 \xrightarrow{-H} —CH_2CH_3 \quad \text{o} \quad —C_2H_5 \left(\text{también se escribe } CH_3CH_2—\right)$$

Observe que puede haber más de un grupo alquilo al eliminar un átomo de H de C_3H_8.

— H de cualquier carbono extremo: $CH_3CH_2CH_2—$ o $CH_3CH_2CH_2$ — grupo propilo

— H del carbono de en medio: $CH_3CH(—)CH_3$ o $(CH_3)_2CH$ — grupo isopropilo

Los grupos alquilo se nombran quitando *-ano* del nombre del alcano padre y añadiendo *-ilo*. En teoría, cualquier alcano se puede convertir en un grupo alquilo. En la tabla 3.4 se dan algunos de los ejemplos más comunes de grupos alquilo.

Ejercicio 3.6 Isómeros de cadena lineal y ramificada

Puede haber tres isómeros constitucionales de los pentanos isómeros (alcanos de cinco carbonos). Escriba las fórmulas estructurales y semidesarrolladas de esos isómeros

Nomenclatura de los alcanos de cadena ramificada

Muchos alcanos y otros compuestos orgánicos tienen tanto nombres comunes como nombres sistemáticos. Por lo regular el nombre común se asignó primero y se le conoce ampliamente. Muchos productos de consumo se etiquetan con los nombres comunes; si sólo puede haber unos cuantos isómeros, el nombre común identifica satisfactoriamente el producto ante el consumidor. Sin embargo, como ilustran los ejem-

TABLA 3.4 Algunos grupos alquilo comunes

Nombre	Representación estructural condensada
Metilo	$CH_3—$
Etilo	$CH_3CH_2—$
Propilol	$CH_3CH_2CH_2—$
Isopropilol	$CH_3CH(CH_3)—$ o $(CH_3)_2CH—$
Butilo	$CH_3CH_2CH_2CH_2—$
sec-Butilo*	$—CH(CH_3)CH_2CH_3$
terc-Butilo†	$CH_3C(CH_3)_2—$ o $(CH_3)_3C—$

**sec* indica *secundario*, lo que significa que el átomo de C central está unido a otros dos átomos de C y a un átomo de H

†*terc* indica *terciario*, lo que significa que el átomo de C central está unido a otros tres átomos de C.

plos de esta sección, un sistema de nombres comunes pronto falla cuando puede haber varios isómeros constitucionales. Se ha desarrollado un minucioso sistema formal para dar nombre a los compuestos orgánicos.

Por ejemplo, 2,2,4-trimetilpentano es el nombre sistemático del siguiente isómero de cadena ramificada del octano, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$.

$$\underset{1}{CH_3}—\underset{2}{C}(CH_3)_2—\underset{3}{CH_2}—\underset{4}{CH}(CH_3)—\underset{5}{CH_3}$$

2,2,4-trimetilpentano

La parte de "pentano", que se refiere a una cadena lineal (no ramificada) de cinco carbones, identifica la cadena más larga de la molécula. Los números "2,2,4-" indican las posiciones de los tres (*tri*-) grupos metilo, según la numeración de la cadena de pentano de un extremo al otro. Este isómero del octano en particular se usa como estándar para asignar los "índices de octano" de diversos tipos de gasolina.

Las reglas para los nombres sistemáticos fueron formulados por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada y se describen en el apéndice E.

Ejercicio 3.7 Alcanos de cadena ramificada

Dibuje la fórmula estructural condensada de cada uno de los compuestos siguientes: (a) 2-metilpentano; (b) 3-metilpentano; (c) 2,2-dimetilbutano; y (d) 2,3-dimetilbutano

En este texto no haremos hincapié en, ni esperaremos que el estudiante aprenda, los extensos métodos sistemáticos para dar nombre a los compuestos orgánicos. Esos métodos se cubren de forma exhaustiva en un curso de química orgánica.

3.5 IONES Y COMPUESTOS IÓNICOS

Un átomo o grupo de átomos que tiene una carga eléctrica positiva o negativa se denomina **ion.** Un compuesto cuya composición en la nanoescala consiste en iones se

Los iones se mencionaron por primera vez en la sección 2.5 (pág. 40).

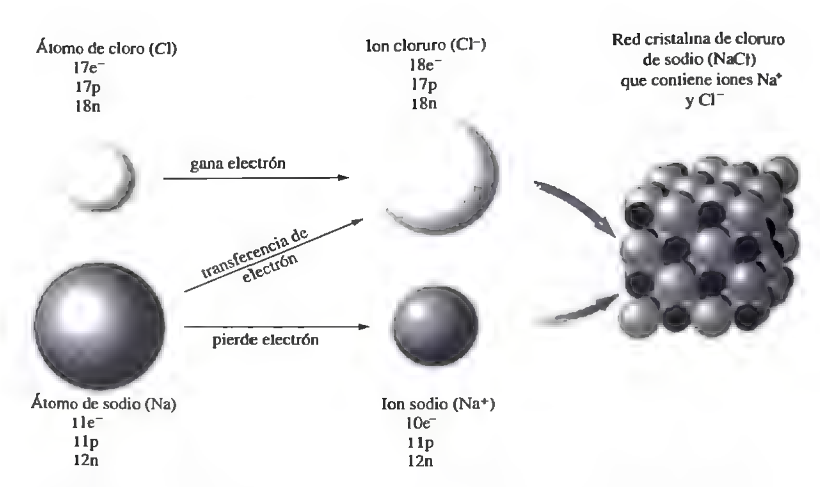


Figura 3.1 **Formación de iones.** Un átomo de sodio neutro pierde un electrón para formar un ion sodio (Na^+); y un átomo de cloro neutro gana un electrón para convertirse en un ion Cl^-. Los iones Na^+ y Cl^- se atraen mutuamente para formar un cristal de NaCl.

clasifica como **compuesto iónico.** Muchas sustancias comunes, como la sal de mesa (NaCl), la cal (CaO), la lejía (NaOH) y el bicarbonato para hornear ($NaHCO_3$) son compuestos iónicos.

Cuando los metales reaccionan con no metales, los átomos del metal por lo regular pierden electrones para formar iones positivos. Todo ion positivo se denomina **catión.** Los cationes siempre tienen menos electrones que protones. Por ejemplo, en la figura 3.1a se muestra cómo un átomo de sodio neutro (11 protones [11+] y 11 electrones [11−]) pierde un electrón para convertirse en un ion sodio. El ion sodio, con 11 protones pero sólo 10 electrones, tiene una carga neta de 1+, lo que se representa con Na^+. *La cantidad de carga positiva de un ion metálico es igual al número de electrones que perdió.* Por ejemplo, cuando un átomo de magnesio neutro pierde dos electrones, forma un ion magnesio 2+, Mg^{2+}.

Por otra parte, *los átomos de los no metales suelen ganar electrones para formar iones con carga negativa llamados* **aniones.** La figura 3.1b muestra cómo un átomo de cloro neutro (17+, 17−) puede ganar un electrón para formar un ion clor*uro*, Cl^-. Con 17 protones y 18 electrones, el ion cloruro tiene una carga *neta* 1−. Los iones cloruro se pueden unir con iones sodio para formar cloruro de sodio (sal de mesa) (Figura 3.1c). *Cuando se añaden electrones a un átomo no metálico, la carga del ion formado es igual al número de electrones que ganó.* Por ejemplo, un átomo de azufre que gana dos electrones forma un ion sulf*uro*, S^{2-}.

Los términos "catión" y "anión" se derivan de las palabras griegas *ion* (viajero), *kata* (hacia abajo) y *ana* (hacia arriba).

Es en extremo importante que el lector conozca los iones que los elementos forman comúnmente y que se muestran en la figura 3.2, para que pueda reconocer los compuestos iónicos y sus fórmulas y pueda escribir sus fórmulas en los productos de una reacción (Sección 4.4).

Iones monoatómicos

Un **ion monoatómico** es un átomo individual que ha perdido o ganado electrones. La pérdida de electrones crea un catión monoatómico con carga positiva; la ganancia de electrones crea un anión monoatómico con carga negativa. En la figura 3.2 se presentan las cargas usuales de los iones monoatómicos. Si examina con detenimiento la figura, observará que los *metales de los Grupos 1A, 2A y 3A forman iones mono-*

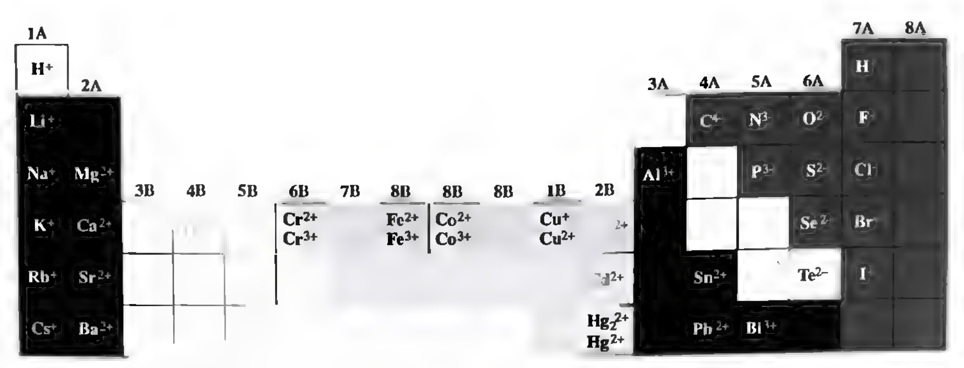


Figura 3.2 **Cargas de algunos cationes y aniones monoatómicos comunes.** Observe que los metales generalmente forman cationes. La carga del catión está dada por el número del grupo en el caso de los elementos de los grupos principales (▬). En el caso de los metales de transición ( ), la carga positiva es variable, y puede haber otros iones además de los que se ilustran. Los no metales (▬) generalmente forman aniones con una carga igual a 8 menos el número de grupo.

atómicos cuya carga es igual al número de grupo, como se muestra en los ejemplos siguientes:

Grupo	Átomo metálico neutro	Electrones perdidos	Ion metálico
1A	K (19 protones, 19 electrones)	1	K^+ (19 protones, 18 electrones)
2A	Mg (12 protones, 12 electrones)	2	Mg^{2+} (12 protones, 10 electrones)
3A	Al (13 protones, 13 electrones)	3	Al^{3+} (13 protones, 10 electrones)

Cuando un átomo de un no metal forma un anión al ganar electrones, *la carga negativa por lo regular es igual a 8 menos el número de grupo del no metal.* Por ejemplo, el oxígeno del Grupo 6A puede ganar $8 - 6 = 2$ electrones para formar un ion óxido 2−, O^{2-}.

En la sección 8.5 explicaremos la base de la relación (8 − número de grupo) para los no metales.

Grupo	Átomo no metálico neutro	Electrones ganados = 8 − núm. grupo	Ion no metálico
5A	N (7 protones, 7 electrones)	3 = (8 − 5)	N^{3-} (7 protones, 10 electrones)
6A	S (16 protones, 16 electrones)	2 = (8 − 6)	S^{2-} (16 protones, 18 electrones)
7A	F (9 protones, 9 electrones)	1 = (8 − 7)	F^- (9 protones, 10 electrones)

Tal vez haya notado que en la figura 3.2 el hidrógeno aparece en dos lugares de la tabla. Dado que un átomo de hidrógeno neutro puede ganar o perder un electrón, puede formar un catión o un anión. Cuando el hidrógeno pierde un electrón, forma un ion hidrógeno, H^+ (1 protón, 0 electrones). Al ganar un electrón, un átomo de hidrógeno neutro forma un ion hidruro, H^- (1 protón, 2 electrones).

Los átomos de los gases nobles no pierden ni ganan fácilmente electrones, y no tienen iones comunes que puedan enumerarse en la figura 3.2.

Los metales de transición forman cationes pero pueden perder números variables de electrones y así formar iones con diferentes cargas (Figura 3.2). Por ello, el número de grupo no es una guía confiable para determinar las cargas de los iones de metales de transición. Muchos metales de transición forman iones 2+ y 3+. Por ejemplo, los átomos de hierro pueden perder dos o tres electrones para formar Fe^{2+} (26 protones, 24 electrones) y Fe^{3+} (26 protones, 23 electrones).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.2 Predicción de las cargas de los iones

Prediga las cargas de los iones del indio y del selenio y escriba símbolos para esos iones.

Respuesta In^{3+} y Se^{2-}

Explicación Indio, un metal del Grupo 3A de la tabla periódica, deberá perder tres electrones para dar el catión In^{3+}.

$$In \rightarrow In^{3+} + 3e^-$$

El selenio, un no metal del Grupo 6A, deberá ganar electrones para dar un anión. El número de electrones ganados es 8 − 6 = 2, así que,

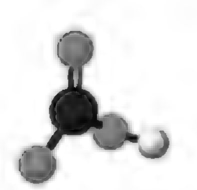
$$Se + 2e^- \rightarrow Se^{2-}$$

Práctica de resolución de problemas 3.2

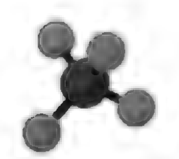
Indique si es probable cada una de las siguientes cargas iónicas en un compuesto iónico, y explique su respuesta.
(a) Ca^{4+} (b) Cr^{2+} (c) Sr^-

Iones poliatómicos

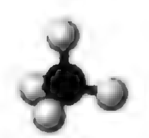
El término **ion poliatómico** se refiere a una *unidad* de dos o más átomos que lleva una carga. Los iones poliatómicos abundan en muchos lugares: océanos, minerales, células vivas y alimentos. Por ejemplo, el ion hidrógeno carbonato, HCO_3^-, es un anión poliatómico común que está presente en el agua de lluvia, el agua de mar, la sangre y el bicarbonato para hornear. Ese ion consiste de forma colectiva en un átomo de carbono, tres átomos de oxígeno y un átomo de hidrógeno, con una unidad de carga negativa distribuida en el grupo de cinco átomos. El ion sulfato, SO_4^{2-}, es un ion poliatómico con un átomo de azufre y cuatro de oxígeno, que colectivamente tiene una carga de 2−. Uno de los cationes poliatómicos más comunes es NH_4^+, el ion amonio. En este caso, cuatro átomos de hidrógeno están conectados a un átomo de nitrógeno, y el grupo tiene una carga 1+. En muchas reacciones químicas la unidad del ion poliatómico permanece intacta. *Es importante conocer los nombres, fórmulas y cargas de los iones poliatómicos comunes que se dan en la tabla 3.5.*



ion bicarbonato (HCO_3^-)



ion sulfato (SO_4^{2-})



ion amonio (NH_4^+)

Compuestos iónicos

Muchas sustancias naturales, entre ellas minerales de importancia comercial, son compuestos iónicos. En estos compuestos, los cationes (con carga positiva) y aniones (con carga negativa) se atraen mutuamente por fuerzas electrostáticas: las fuerzas de atracción entre cargas positivas y negativas. La intensidad de la atracción electrostática determina muchas de las propiedades de los compuestos iónicos.

La fuerza de atracción entre iones con carga opuesta aumenta al aumentar la carga y disminuye al aumentar la distancia entre los iones. Por ello, la fuerza de atracción entre iones 2+ y 2− —por ejemplo, Mg^{2+} y O^{2-}— es mayor que aquella

TABLA 3.5 Algunos iones poliatómicos comunes

Catión (1+)			
NH_4^+	Ion amonio		
Aniones (1−)			
OH^-	Ion hidróxido	NO_2^-	Ion nitrito
CN^-	Ion cianuro	NO_3^-	Ion nitrato
$CH_3CO_2^-$	Ion acetato	HCO_3^-	Ion hidrógeno carbonato (o ion bicarbonato)
HSO_4^-	Ion hidrógeno sulfato	$H_2PO_4^-$	Ion dihidrógeno fosfato
ClO_3^-	Ion clorato	MnO_4^-	Ion permanganato
ClO_4^-	Ion perclorato		
Aniones (2−)			
CO_3^{2-}	Ion carbonato	SO_3^{2-}	Ion sulfito
HPO_4^{2-}	Ion hidrógeno fosfato	SO_4^{2-}	Ion sulfato
Aniones (3−)			
PO_4^{3-}	Ion fosfato		

Dicromato de potasio $K_2Cr_2O_7$. Este compuesto anaranjado-rojo contiene iones potasio (K^+) y iones dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$). *(Marna G. Clarke)*

entre iones 1+ y 1− (Na^+ y Cl^-). La fuerza de atracción también aumenta al disminuir la distancia entre los iones. Así, los iones con carga opuesta más pequeños se atraen con mayor fuerza que los más grandes.

Hemos hecho mucho hincapié en distinguir entre los compuestos moleculares y los iónicos. Poder clasificar los compuestos como moleculares o iónicos es muy útil porque, como veremos, estos dos tipos de compuestos tienen propiedades muy diferentes y por tanto diferentes usos. Estas generalizaciones le ayudarán a predecir si un compuesto es iónico o no.

1. Los metales (los elementos de las áreas que aparecen en y de la figura 3.2) a menudo forman compuestos iónicos; los metales pierden electrones para formar iones positivos.
2. Los no metales (los elementos que se muestran en de la figura 3.2) pueden formar compuestos tanto iónicos como moleculares. Estos elementos forman iones negativos monoatómicos *únicamente* cuando se combinan con metales. Los no metales forman compuestos moleculares cuando se combinan con no metales o metaloides.
3. Es difícil predecir cuándo los metaloides (los elementos del área de la figura 3.2) formarán iones. Estos elementos forman compuestos tanto iónicos como moleculares.

Por ejemplo, los compuestos que se forman cuando el calcio se combina con el cloro, el sodio con el azufre y el estroncio con el bromo tienen las fórmulas $CaCl_2$, Na_2S y $SrBr_2$, respectivamente. Los metales forman cationes, y los no metales forman aniones. Estos compuestos iónicos consisten en Ca^{2+} y Cl^-; Na^+ y S^{2-}; y Sr^{2+} y Br^-. Por otra parte, aunque el no metal cloro se puede combinar con el metaloide boro para formar un compuesto (BCl_3) y con carbono (un no metal) para formar CCl_4, estos dos compuestos son moleculares, no iónicos.

Ejercicio 3.8 Compuestos moleculares y iónicos

Prediga si cada uno de los compuestos siguientes es iónico o molecular: (a) FeS, (b) $CoCl_2$, (c) $COCl_2$, (d) $(NH_2)_2CO$; (e) $(NH_4)_2CO_3$; (f) C_8H_{18}.

Cómo escribir las fórmulas de los compuestos iónicos

Al igual que en las fórmulas de los compuestos moleculares, un subíndice de 1 en las fórmulas de los compuestos iónicos se *sobreentiende*, y no se escribe.

Todos los compuestos, incluidos los iónicos, son eléctricamente neutros. Por tanto, cuando los cationes y aniones se combinan para formar un compuesto iónico, la carga neta debe ser cero. La carga positiva total de todos los cationes debe ser igual a la carga negativa total de todos los aniones. Por ejemplo, considere el compuesto iónico que se forma cuando el potasio reacciona con el azufre. El potasio está en el Grupo 1A, así que un átomo de potasio metálico pierde un electrón para convertirse en un ion K^+. El azufre es un no metal del Grupo 6A, así que un átomo de azufre gana dos electrones para convertirse en un ion S^{2-}. Para que el compuesto sea eléctricamente neutro, se necesitan dos iones K^+ (carga total 2+) por cada ion S^{2-}. Por consiguiente, el compuesto tiene la fórmula K_2S. Se usan subíndices en los compuestos iónicos igual que en los compuestos moleculares. En este caso, el subíndice 2 indica dos iones K^+ por cada ion S^{2-}.

De forma similar, el óxido de aluminio, una combinación de iones Al^{3+} y O^{2-}, tiene la fórmula Al_2O_3: 2 Al^{3+} = 6+; 3 × O^{2-} = 6−; carga total = 0.

Al_2O_3

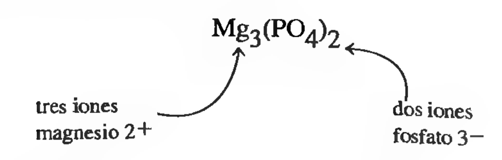
dos iones 3+ tres iones 2−

Observe que al escribir las fórmulas de compuestos iónicos *el símbolo del catión se escribe primero, seguido del símbolo del anión.* Las cargas de los iones *no* se incluyen en las fórmulas de los compuestos iónicos.

Consideremos ahora varios compuestos iónicos del magnesio, un metal del Grupo 2A que forma iones Mg^{2+}.

Iones que se combinan	Carga global	Fórmula
Mg^{2+} y Br^-	(2+) + 2 × (1−) = 0	$MgBr_2$
Mg^{2+} y SO_4^{2-}	(2+) + (2−) = 0	$MgSO_4$
Mg^{2+} y OH^-	(2+) + 2 × (1−) = 0	$Mg(OH)_2$
Mg^{2+} y PO_4^{3-}	3 × (2+) + 2 × (3−) = 0	$Mg_3(PO_4)_2$

Observe en los últimos dos casos que cuando un ion poliatómico está presente más de una vez en la fórmula, el símbolo del ion poliatómico se encierra en paréntesis, seguido del subíndice necesario.



Total: 6+ Total: 6−

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.3 Iones en compuestos iónicos

Para cada compuesto, dé el símbolo o fórmula de cada ion presente e indique cuántos de cada ion están presentes: (a) Li_2S; (b) Na_2SO_3; (c) $Ca(CH_3CO_2)_2$; (d) $Al_2(SO_4)_3$.

Respuesta (a) Dos Li^+, un S^{2-}; (b) dos Na^+, un SO_3^{2-}; (c) un Ca^{2+}, dos $CH_3CO_2^-$; (d) dos Al^{3+}, tres SO_4^{2-}

Explicación
(a) El Li_2S contiene dos iones Li^+ y un ion S^{2-}. El litio es un elemento del Grupo 1A y *siempre* forma iones 1+. El ion S^{2-} se forma a partir del azufre, un elemento del Grupo 6A, por ganancia de dos electrones (8 − 6 = 2).
(b) El Na_2SO_3 se compone de dos iones Na^+ que compensan la carga 2− de 1 ion poliatómico sulfito, SO_3^{2-} (véase la Tabla 3.5).
(c) $Ca(CH_3CO_2)_2$ contiene un ion Ca^{2+} que compensa dos iones acetato 1−, $CH_3CO_2^-$. Al reconocer que el calcio es un elemento del Grupo 2A que siempre forma iones 2+, podemos deducir que la carga del ion acetato debe ser 1− para que la carga neta del compuesto sea 0 (véase la Tabla 3.5).
(d) Éste es similar al ejemplo de $Mg_3(PO_4)_2$, donde una combinación de iones 3:2 logra una carga neta de cero. Aquí, se trata de una combinación 2:3 de dos iones Al^{3+} (2 × 3+ = 6+), y tres iones sulfato 2−, SO_4^{2-}, (3 × 2− = 6−).

Práctica de resolución de problemas 3.3

Determine usted cuántos iones y cuántos átomos hay en (a) $In_2(SO_4)_3$; (b) $(NH_4)_3PO_4$.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.4 Fórmulas de compuestos iónic

Escriba las fórmulas de compuestos iónicos formados por (a) iones bario y yoduro; (b) iones litio y carbonato; (c) iones Fe^{3+} y nitrato.

Respuesta (a) BaI_2; (b) Li_2CO_3; (c) $Fe(NO_3)_3$

Explicación En cada caso, use la figura 3.2 y la tabla 3.5 para obtener información acerca de los símbolos y cargas de estos iones.
(a) El bario es un metal del Grupo 2A, así que forma iones 2+. El yodo es un no metal del Grupo 7A que forma iones 1−. Por tanto, necesitamos dos iones yoduro 1− por cada ion Ba^{2+}. La fórmula es BaI_2.
(b) El carbonato es un ion poliatómico 2− que se combina con dos iones Li^+ para formar Li_2CO_3.
(c) Puesto que el hierro en este caso tiene una carga 3+, necesitará tres iones nitrato 1− para equilibrar el Fe^{3+}, lo que da la fórmula $Fe(NO_3)_3$. Observe que el ion poliatómico se encierra entre paréntesis y va seguido del subíndice. Si escribiéramos $FeNO_{33}$ habría confusión.

Es importante darse cuenta de que el subíndice 2 en BaI_2 proviene del balanceo de las cargas en este compuesto iónico. *No se debe* a que el yodo sea una molécula diatómica; la molécula de I_2 no interviene aquí de ninguna manera.

Práctica de resolución de problemas 3.4

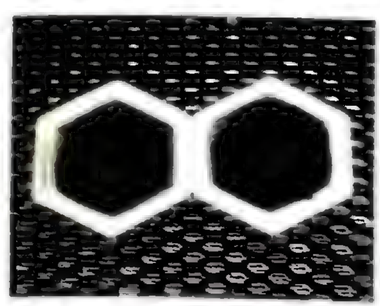
(a) Identifique cada ion constituyente e indique cuántos de cada uno hay en estos compuestos iónicos:

(a) CaF_2; (b) $CoCl_2$; (c) $K_2(HPO_4)$.

(b) El cobre es un metal de transición que puede formar dos compuestos con bromo que contienen Cu(I) o bien Cu(II). Escriba las fórmulas de estos compuestos.
(c) Escriba las fórmulas de los compuestos iónicos que se forman a partir de las posibles combinaciones de K^+ y Sr^{2+} con O^{2-} y SO_4^{2-}.

3.6 NOMBRES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Ya se explicó y aplicó una forma sistemática de nombrar compuestos moleculares simples (*pág. 83*). Los compuestos iónicos también pueden nombrarse sin ambigüedad si se siguen las reglas que se dan en los párrafos siguientes y que el lector debe aprender perfectamente.



Óxido de cobre(I) (*izquierda*) **y óxido de cobre(II).** Las diferentes cargas del ion cobre dan pie a diferentes colores. *(C.D. Winters)*

El sistema Stock se debe a Alfred Stock (1876-1946), un químico alemán famoso por sus trabajos con los compuestos hidrogenados del boro y el silicio. Por trabajar mucho con mercurio metálico durante varios años, sufrió envenenamiento por mercurio, el cual da pie a pérdida de la memoria e incapacidades físicas severas.

Otro catión que verá ocasionalmente es Hg_2^{2+}, llamado ion mercurio(I). Se usa el número romano I porque el ion consta de dos iones Hg+ unidos, de modo que tienen una carga colectiva de 2+.

Nomenclatura de iones positivos

Prácticamente todos los cationes que mencionamos en este libro son iones metálicos que se pueden nombrar según las reglas que se dan a continuación. El ion amonio (NH_4^+) es la principal excepción: un ion poliatómico formado por átomos no metálicos.

1a. ***En el caso de un catión metálico, el nombre es simplemente la palabra "ion" seguida del nombre del metal.*** Por ejemplo, Mg^{2+} es el ion magnesio.

1b. ***En el caso de metales que pueden formar más de un tipo de ion positivo, especialmente los metales de transición, el nombre de cada ion debe indicar su carga.*** Para ello, se escribe un número romano entre paréntesis inmediatamente después del nombre del ion (el sistema Stock). Por ejemplo, Cu^{2+} es el ion cobre(II) y Cu^+ es el ion cobre(I).

Un sistema anterior distinguía tales iones empleando sufijos: *-ico* para la especie con carga más alta y *-oso* para el ion con carga más baja. Estos sufijos se agregan al nombre en latín del metal, por ejemplo, cúp*rico* para Cu^{2+} y cupr*oso* para Cu^+.

Nomenclatura de iones negativos

Las siguientes reglas aplican a la nomenclatura de los aniones monoatómicos y poliatómicos.

2a. **Un anión monoatómico** ***se nombra añadiendo*** **-uro** ***a la raíz del nombre del elemento no metálico del cual se deriva el ion.*** (Las excepciones son *sulfuro*, en vez de *azufruro*, y *óxido*, en vez de *oxigenuro*.) Por ejemplo, un átomo de *fósforo* da un ion *fosfuro*, y un átomo de *cloro* forma un ion *cloruro*. Los aniones de los elementos del Grupo 7A, los halógenos, se llaman colectivamente **iones halogenuro.**

2b. ***Los nombres de los iones poliatómicos más comunes se dan en la tabla 3.5.*** En general, hay que memorizar estos nombres. No obstante, hay algunas pautas que pueden ayudar, sobre todo con las series relacionadas de **oxoaniones:** iones poliatómicos que contienen oxígeno.

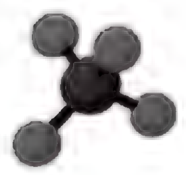
En el caso de oxoaniones con un no metal en común además del oxígeno, el oxoanión que tiene el número más alto de átomos de oxígeno recibe el sufijo *-ato*. El oxoanión que menos átomos de oxígeno tiene recibe el sufijo *-ito*.

NO_3^- es el ion nitr*ato*, mientras NO_2^- es el ion nitr*ito*.

ion nitrato

ion nitrito

SO_4^{2-} es el ion sulf*ato*, mientras que SO_3^{2-} es el ion sulf*ito*.



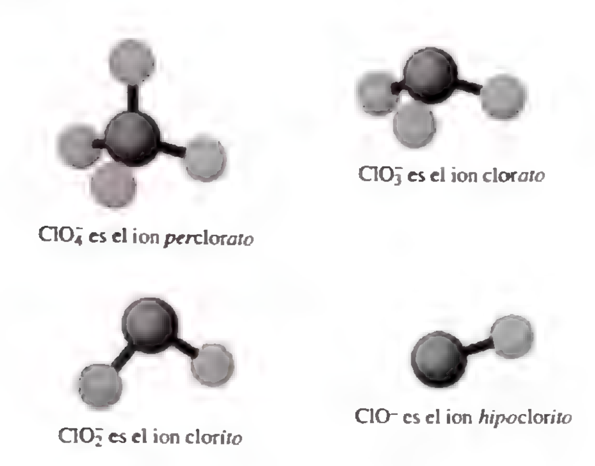
ion sulfato

ion sulfito

Cabe señalar que los sufijos *-ato* e *-ito* no se refieren a la carga del ion, se debe al estado de oxidación del no metal del anión, el cual determina el número relativo de átomos de oxígeno.

Si hay más de dos oxoaniones diferentes de un no metal dado, se debe usar un sistema de nomenclatura más amplio. En él, el ion con el mayor número de átomos de oxígeno tiene el prefijo *per-* y el sufijo *-ato*. El ion con el menor número de áto-

mos de oxígeno tiene el prefio *hipo-* y el sufijo *-ito*. Los oxoaniones del cloro son buenos ejemplos:



ClO_4^- es el ion *perclorato*

ClO_3^- es el ion clor*ato*

ClO_2^- es el ion clor*ito*

ClO^- es el ion *hipo*clor*ito*

Los oxoaniones que contienen hidrógeno se nombran agregando la palabra "hidrógeno" antes del nombre del oxoanión; por ejemplo, ion hidrógeno sulfato, HSO_4^-. Si hay dos hidrógenos, decimos *di*hidrógeno; por ejemplo, *di*hidrógeno fosfato para $H_2PO_4^-$ (y *mono*hidrógeno fosfato para HPO_4^{2-}). Puesto que muchos oxoaniones que contienen hidrógeno tienen nombres comunes que se usan a menudo, es bueno que el lector los conozca. Por ejemplo, el ion hidrógeno carbonato, HCO_3^-, también se conoce como ion bicarbonato.

Ion	Nombre sistemático	Nombre común
HCO_3^-	Ion hidrógeno carbonato	Ion bicarbonato
HSO_4^-	Ion hidrógeno sulfato	Ion bisulfato
HSO_3^-	Ion hidrógeno sulfito	Ion bisulfito

Nomenclatura de los compuestos iónicos

La tabla 3.6 enumera varios compuestos iónicos comunes. Utilizaremos estos compuestos para demostrar las reglas de nomenclatura sistemática de los compuestos iónicos. *Una regla de nomenclatura básica tal vez ya sea evidente: el nombre del catión viene primero, seguido de la palabra "de" y el nombre del anión.*

Observe lo siguiente en la tabla 3.6:

- El óxido de calcio, CaO se nombra a partir de la regla 2a (óxido) y la regla 1a (calcio para Ca^{2+}). Asimismo, el nombre del cloruro de sodio se deriva de la regla 2a (cloruro, Cl^-) y de la regla 1a (sodio, Na^+).
- El nombre de carbonato de amonio para $(NH_4)_2CO_3$ proviene de la regla 2b: amonio para NH_4^+ y carbonato para CO_3^{2-}.
- El nombre sulfato de cobre(II) indica que está presente Cu^{2+}. Para derivar el nombre de la fórmula, recuerde que el compuesto no tiene carga neta. En la

TABLA 3.6 Compuestos iónicos comunes

Nombre común	Nombre sistemático	Fórmula
Bicarbonato	Hidrógeno carbonato de sodio	$NaHCO_3$
Cal	Óxido de calcio	CaO
Leche de magnesia	Hidróxido de magnesio	$Mg(OH)_2$
Sal de mesa	Cloruro de sodio	$NaCl$
Vitriolo azul	Sulfato de cobre(II)	$CuSO_4$
Sales de olor	Carbonato de amonio	$(NH_4)_2CO_3$
Lejía	Hidróxido de sodio	$NaOH$

fórmula hay un ion cobre y un ion sulfato. Dado que el sulfato tiene una carga de 2−, el ion cobre debe tener una carga 2+ para compensarla. Así, el ion cobre en $CuSO_4$ es Cu^{2+}, no Cu^+, la otra posibilidad.

Ejercicio 3.9 **Nombre de compuestos iónicos**

Nombre los siguientes compuestos iónicos:

(a) KNO_2 (d) $Mn_2(SO_4)_3$
(b) $NaHSO_3$ (e) Ba_3N_2
(c) $Mn(OH)_2$ (f) LiH

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 3.5 **Nombres y fórmnias de com, uestos iónicos**

Escriba la formula del monohidrógeno fosfato de amonio y el nombre del $Fe(ClO_4)_2$.

Respuesta $(NH_4)_2HPO_4$; perclorato de hierro(II)

Explicación El monohidrógeno fosfato de amonio contiene iones amonio, NH_4^+, y iones monohidrógeno fosfato, HPO_4^{2-}. Por tanto, se requieren dos iones amonio por cada ion monohidrógeno fosfato, y la fórmula es $(NH_4)_2HPO_4$. Recuerde que cuando un ion poliatómico está presente más de una vez (el ion amonio en este compuesto) se encierra entre paréntesis seguido del subíndice necesario.

Reconozca que Fe(II) indica Fe^{2+} (Regla 1b) y que ClO_4^- es el ion perclorato. Por tanto, este compuesto se llama perclorato de hierro(II).

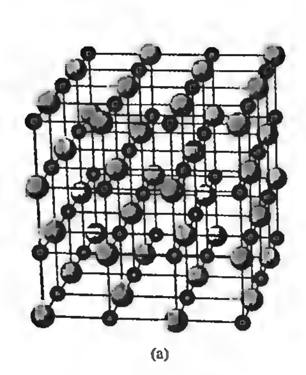
Próctica de resolución de problemos 3.5

Escriba la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos iónicos.

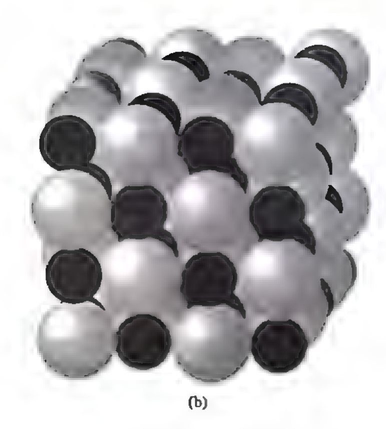
(a) Dihidrógeno fosfato de potasio (d) Perclorato de amonio
(b) Hidróxido de cobre(I) (e) Cloruro de titanio(IV)
(c) Hipoclorito de sodio (f) Sulfito de hierro(II)

3.7 PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS IÓNICOS

Al igual que las de cualquier compuesto, las propiedades de un compuesto iónico difieren considerablemente de las de sus elementos componentes. Considere el compuesto iónico más ordinario, la sal de mesa (cloruro de sodio, NaCl), formado por iones Na^+ y Cl^-. El cloruro de sodio es un sólido blanco, cristalino, soluble en agua,



(a)



(b)

Figura 3.3 Dos modelos de un cristal de cloruro de sodio. (a) Un modelo de esferas y varillas; (b) un modelo de esferas. Las líneas entre los iones en el modelo de esferas y varillas no son enlaces químicos sino simplemente líneas de referencia que muestran la relación entre Na^+ (gris oscuro) y Cl^- (gris claro). Este modelo ilustra claramente cómo se acomodan los iones, aunque los muestra demasiado separados. El modelo de llenado de espacios (o de esferas) muestra más correctamente la forma en que se empaquetan los iones, pero en este modelo es difícil ver la ubicación de los iones que no están en las caras del cristal.

muy diferente de sus elementos componentes, el sodio metálico y el cloro gaseoso. El sodio metálico reacciona violentamente con el agua. El cloro es un gas diatómico tóxico que reacciona con el agua. Los iones de sodio y de cloruro no sufren tales reacciones; el NaCl se disuelve silenciosamente en agua. Ingerimos iones de sodio y de cloruro a diario en nuestros alimentos, pero nadie querría comer sodio elemental ni inhalar cloro gaseoso. Cuando los dos *elementos* se unen químicamente, cada átomo de sodio cede un electrón a un átomo de cloro para formar iones sodio, Na^+, y iones cloruro, Cl^-. Los iones del NaCl, un compuesto iónico típico, tienen propiedades muy diferentes de las de los átomos de sodio y cloro a partir de los cuales se forman.

En los sólidos iónicos los cationes y aniones se mantienen en una formación ordenada llamada **red cristalina,** como la del NaCl (Figura 3.3). En una red cristalina, cada catión está rodeado por aniones, y cada anión está rodeado por cationes. Este acomodo lleva al máximo la atracción entre los cationes y los aniones y minimiza la repulsión entre los iones con cargas iguales. En el NaCl, como se aprecia en la figura 3.3, seis iones cloruro rodean a cada ion sodio, y seis iones sodio rodean a cada ion cloruro. Por ello, la fórmula debe indicar números iguales de iones sodio y iones cloruro; se podría escribir Na_6Cl_6, pero la fórmula siempre se simplifica a NaCl.

No hay moléculas de NaCl discretas en el cloruro de sodio, así como tampoco las hay en otros compuestos iónicos. La fórmula de un compuesto iónico únicamente indica la proporción entre el número de cationes y el número de aniones en el compuesto, utilizando los números enteros más pequeños posibles. En el NaCl esa proporción es 1:1, y la fórmula indica que hay un Na^+ por cada Cl^-. Un par Na^+Cl^- se denomina **unidad formular** de cloruro de sodio.

El acomodo regular de los iones en una red cristalina confiere a los compuestos iónicos dos propiedades características: puntos de fusión elevados y formas cristalinas distintivas. Los puntos de fusión se relacionan con las cargas de los iones. En el caso de iones de tamaño similar, como O^{2-} y F^-, *cuanto más altas son las cargas, más alto es el punto de fusión*, porque los iones con mayor carga se atraen más fuerte-

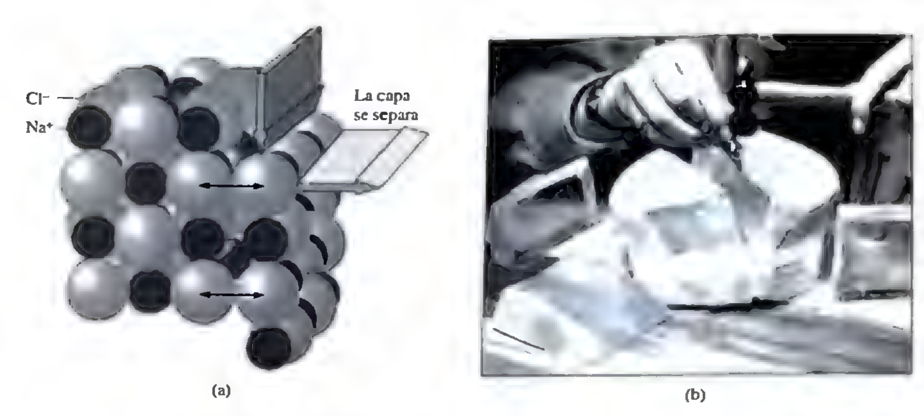


Figura 3.4 Hendimiento de un cristal iónico. (a) Cuando una fuerza externa (*flecha gris grande en la parte superior*) hace que una capa de iones se desplace ligeramente con respecto a otra, hay un acercamiento entre iones positivos y otros de igual carga y lo mismo sucede con iones de carga negativa. Las intensas fuerzas de repulsión producidas por este acomodo de los iones (*flechas negras con doble punta*) originan una separación de las dos capas. (b) Un golpe seco sobre un filo que descansa a lo largo de un plano de un cristal de sal hace que el cristal se parta. *(b, C D. Winters)*

mente. Por ejemplo, el CaO (iones Ca^{2+} y O^{2-}) funde a 2572 °C, mientras que el NaF (iones Na^+ y F^-) funde a 993 °C.

Los sólidos iónicos cristalinos tienen formas características porque los iones están sujetos de forma más bien rígida en sus lugares por las intensas fuerzas de atracción. Semejante alineación de los iones crea planos de iones dentro del cristal. Los cristales iónicos pueden henderse con una fuerza exterior que haga que los planos de los iones se desplacen ligeramente, de modo que iones con la misma carga se acerquen entre sí (Figura 3.4). Esta repulsión hace que las capas en lados opuestos del plano de hendimiento se separen, y el cristal se parte.

Figura 3.5 Conductividad de una sal fundida. Cuando un compuesto iónico está en estado sólido no conduce la electricidad, pero cuando la sal se funde los iones quedan en libertad de moverse y migrar hacia los electrodos inmersos en la sal fundida. La bombilla encendida muestra que el circuito eléctrico está completo. *(C D. Winters)*

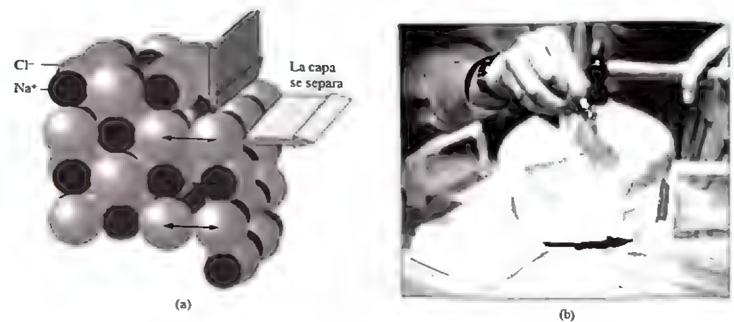


Figura 3.4 Hendimiento de un cristal iónico. (a) Cuando una fuerza externa (*flecha gris grande en la parte superior*) hace que una capa de iones se desplace ligeramente con respecto a otra, hay un acercamiento entre iones positivos y otros de igual carga y lo mismo sucede con iones de carga negativa. Las intensas fuerzas de repulsión producidas por este acomodo de los iones (*flechas negras con doble punta*) originan una separación de las dos capas. (b) Un golpe seco sobre un filo que descansa a lo largo de un plano de un cristal de sal hace que el cristal se parta. *(b, C.D. Winters)*

mente. Por ejemplo, el CaO (iones Ca^{2+} y O^{2-}) funde a 2572 °C, mientras que el NaF (iones Na^{+} y F^{-}) funde a 993 °C.

Los sólidos iónicos cristalinos tienen formas características porque los iones están sujetos de forma más bien rígida en sus lugares por las intensas fuerzas de atracción. Semejante alineación de los iones crea planos de iones dentro del cristal. Los cristales iónicos pueden henderse con una fuerza exterior que haga que los planos de los iones se desplacen ligeramente, de modo que iones con la misma carga se acerquen entre sí (Figura 3.4). Esta repulsión hace que las capas en lados opuestos del plano de hendimiento se separen, y el cristal se parte.

Figura 3.5 Conductividad de una sal fundida. Cuando un compuesto iónico está en estado sólido no conduce la electricidad, pero cuando la sal se funde los iones quedan en libertad de moverse y migrar hacia los electrodos inmersos en la sal fundida. La bombilla encendida muestra que el circuito eléctrico está completo. *(C.D. Winters)*

TABLA 3.7 Propiedades de los compuestos moleculares y iónicos

Compuestos moleculares	Compuestos iónicos
Muchos se forman por la combinación de no metales con otros no metales o con metales menos reactivos	Muchos se forman por la combinación de metales reactivos con no metales reactivos
Gases, líquidos y sólidos	Sólidos cristalinos
Los sólidos son quebradizos y débiles, o blandos y cerosos	Duros y quebradizos
Bajo punto de fusión	Alto punto de fusión
Bajo punto de ebullición (−250 °C a 600 °C)	Alto punto de ebullición (700 °C a 3500 °C)
Malos conductores del calor y de la electricidad	Buenos conductores de la electricidad si están fundidos; malos conductores del calor y la electricidad si están sólidos
Muchos son insolubles en agua pero solubles en disolventes orgánicos	Muchos son solubles en agua
Ejemplos: hidrocarburos	Ejemplos: $NaCl$, CaF_2

Dado que los iones de un cristal tienen libertad de movimiento muy limitada que sólo les permite vibrar alrededor de posiciones fijas, los sólidos iónicos no conducen la electricidad. En cambio, cuando el sólido se funde, los iones pueden moverse con libertad mucho mayor. Por ello, los compuestos iónicos fundidos conducen la corriente eléctrica. (Una corriente eléctrica es el movimiento de partículas cargadas de un lugar a otro.) En un alambre metálico, la corriente eléctrica se debe al movimiento de electrones a lo largo del alambre. Un compuesto iónico fundido conduce la electricidad porque los cationes y aniones se mueven en direcciones opuestas hacia **electrodos** que tienen carga positiva y negativa, como se muestra en la figura 3.5. Los iones que se desplazan dentro del líquido completan el circuito eléctrico y encienden la bombilla.

Las propiedades generales de los compuestos moleculares y iónicos se resumen en la tabla 3.7. En particular, observe las diferencias en estado físico, conductividad eléctrica, punto de fusión y solubilidad en agua que son resultado de la presencia de iones o moléculas.

3.8 COMPUESTOS IÓNICOS EN SOLUCIONES ACUOSAS: ELECTRÓLITOS

Muchos compuestos iónicos son solubles en agua. Un resultado de esto es que los océanos, ríos, lagos e incluso el agua potable de nuestros hogares contienen muchos tipos de iones en solución. Esto hace que las solubilidades de los compuestos iónicos y las propiedades de los iones en solución tengan gran interés práctico. Desde luego, los océanos contienen concentraciones mucho más altas de iones disueltos que las reservas de agua dulce o los suministros municipales.

Cuando un compuesto iónico se disuelve en agua, se *disocia*: los iones con carga opuesta se separan unos de otros. Por ejemplo, cuando el $NaCl$ sólido se disuelve en agua, se disocia en iones Na^+ y Cl^- que se mezclan uniformemente con las moléculas de agua y se dispersan por toda la solución (Figura 3.6).

Las soluciones acuosas de compuestos iónicos, al igual que los compuestos iónicos fundidos, conducen la electricidad porque los aniones y cationes están en libertad de moverse dentro de la solución llevando consigo cargas eléctricas. Todas las sustancias que conducen la electricidad cuando se disuelven en agua se denominan **electró-**

(El texto continúa en la página 103.)

Figura 3.6 Modelo para el proceso de disolver NaCl en agua. El cristal se disocia para dar Na^+ y Cl^- en solución acuosa (de agua). Estos iones, que están rodeados por moléculas de agua, están en libertad de desplazarse. Tales soluciones conducen la electricidad, por lo que la sustancia disuelta se denomina electrólito. *(C D. Winters)*

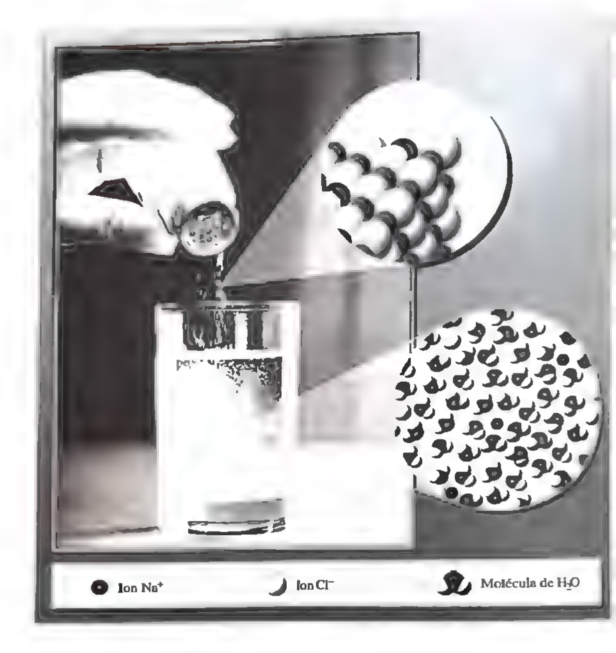


Figura 3.7 Conductividad del agua y de soluciones. Cuando un electrólito se disuelve en agua y proporciona iones móviles, se completa el circuito eléctrico entre los electrodos y la bombilla del circuito brilla. (a) El agua pura no es un electrólito y la bombilla no brilla. (b) El K_2CrO_4 (cromato de potasio) diluido es un electrólito fuerte y la bombilla brilla intensamente, lo que indica que se han disociado los iones de todas las unidades K_2CrO_4: $2K^+$ y CrO_4^{2-}. Los iones CrO_4^{2-} se mueven hacia el electrodo positivo de la izquierda y los iones K^+ se mueven hacia el electrodo negativo de la derecha, con lo que transfieren carga eléctrica a través de la solución. (c) Una solución de sacarosa no conduce una corriente eléctrica, lo que indica que la sacarosa no es un electrólito; las moléculas de sacarosa no se ionizan en solución acuosa. *(C D. Winters)*

Retrato de un científico • *Michael Faraday (1791–1867)*

Los términos "anión", "catión", "electrodo" y "electrólito" se deben a Michael Faraday, una de las personas más influyentes en la historia de la química. Faraday fue aprendiz de encuadernador en Londres, Inglaterra, a la tierna edad de 13 años. Sin embargo, se sentía contento porque disfrutaba leyendo los libros que se enviaban al establecimiento para su encuadernación. Dio la casualidad de que uno de esos libros fue una pequeña obra de química, la cual estimuló su apetito por la ciencia. Faraday pronto comenzó a realizar experimentos con la electricidad, y en 1812 un cliente del encuadernador lo invitó a acompañarle a una conferencia en la Royal Institution dictada por uno de los más famosos químicos de la época, Sir Humphry Davy. Faraday quedó tan fascinado por la conferencia de Davy que escribió una carta solicitándole un puesto como su asistente. Davy lo aceptó y Faraday inició sus trabajos en 1813. Los frutos de su labor fueron abundantes, y como mostró tanto talento fue nombrado director del Laboratorio de la Royal Institution aproximadamente 12 años después.

Se ha dicho que las contribuciones de Faraday son de tal magnitud que, si hubiera existido el premio Nobel en su época, habría recibido por lo menos seis. Éstos podrían haber sido por contribuciones como

- la explicación de la inducción electromagnética, que condujo al primer transformador y al primer motor eléctrico
- la propuesta de las leyes de la electrólisis (el efecto de la corriente eléctrica sobre las sustancias químicas)
- el descubrimiento de las propiedades magnéticas de la materia
- el descubrimiento del benceno y otras sustancias orgánicas (que dio origen a importantes industrias químicas)
- el descubrimiento del "efecto Faraday" (la rotación del plano de la luz polarizada, por un campo magnético
- la introducción de los conceptos de campo eléctrico y campo magnético

Además de realizar descubrimientos que tuvieron efectos profundos sobre la ciencia, Faraday era un educador. Escribió y habló acerca de su trabajo en forma que merece se le recuerde, sobre todo en conferencias para el público en general que ayudaron a hacer popular la ciencia.

Michael Faraday *(University of Cincinnati)*

litos. La conductividad eléctrica de la solución se puede demostrar con un experimento sencillo en el que dos electrodos, conectados a una batería que proporciona electricidad, se sumergen en una solución iónica. Los cationes con carga positiva migran hacia el electrodo negativo, y los aniones con carga negativa se mueven hacia el electrodo positivo. Así, una bombilla insertada en el circuito se enciende cuando los electrodos se sumergen en la solución iónica (Figura 3.7b), lo que indica un circuito completo. El movimiento de los iones constituye una corriente eléctrica. La bombilla no se enciende cuando los electrodos no están en la solución; el circuito no está completo.

Los compuestos iónicos solubles en agua se conocen como **electrólitos fuertes** porque se disocian totalmente (100%) en solución. La elevada concentración de iones en la solución hace que ésta sea un buen conductor de la electricidad (Figura 3.7b).

Las sustancias cuyas soluciones no conducen la electricidad se llaman **no electrólitos.** Éstos generalmente son compuestos moleculares que no se ionizan en solución, como el azúcar, el etanol y el etileno (Figura 3.7c).

Usamos el término "disociarse" para describir los compuestos iónicos que, al disolverse en agua, se separan en sus iones constituyentes. El término "ionizarse" se usa con compuestos no iónicos, como el ácido acético, cuyas moléculas reaccionan con el agua para formar iones.

Algunas sustancias, que se describen en la sección 4.5, sólo se convierten parcialmente en iones en solución, y se conocen como electrólitos débiles.

3.9 COMPUESTOS IÓNICOS EN SOLUCIONES ACUOSAS: SOLUBILIDAD

Muchos de los compuestos iónicos que encontramos casi a diario, como la sal de mesa, el bicarbonato para homear y los fertilizantes para plantas caseras, son solubles en agua. Por ello, resulta tentador concluir que todos los compuestos iónicos son solubles en agua, cosa que no es verdad. Aunque muchos compuestos iónicos son solubles en agua, algunos son poco solubles, y otros prácticamente no se disuelven.

$Cu(NO_3)_2/CuSO_4/Cu(OH)_2$

$AgNO_3/AgCl/AgOH$

$(NH_4)_2S/CdS/Sb_2S_3/PbS$

Figura 3.8 **Ilustración de algunas de las pautas de solubilidad de la tabla 3.8.** El $AgNO_3$ y el $Cu(NO_3)_2$, como todos los nitratos, son solubles. El $Cu(OH)_2$ y el AgOH, como la mayor parte de los hidróxidos, son insolubles. El CdS, el Sb_2S_3 y el PbS, como casi todos los sulfuros, son insolubles, pero el $(NH_4)_2S$ es una excepción (es soluble). *(C.D. Winters)*

TABLA 3.8 **Reglas de solubilidad de compuestos iónicos**

Amonio, sodio, potasio; NH_4^+, Na^+, K^+	Todas las sales de amonio, sodio y potasio son solubles.
Nitratos, NO_3^-	Todos los nitratos son solubles.
Cloruros, Cl^-	Todos los cloruros son solubles excepto AgCl, Hg_2Cl_2, P, bCl_2.
Sulfatos, SO_4^{2-}	La mayor parte de los sulfatos son solubles; las excepciones incluyen $SrSO_4$, $BaSO_4$ y $PbSO_4$.
Cloratos, ClO_3^-	Todos los cloratos son solubles.
Percloratos, ClO_4^-	Todos los percloratos son solubles.
Acetatos, $CH_3CO_2^-$	Todos los acetatos son solubles.
Fosfatos, PO_4^{3-}	Todos los fosfatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Carbonatos, CO_3^{2-}	Todos los carbonatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Hidróxidos, OH^-	Todos los hidróxidos son insolubles, excepto los de NH_4^+, los elementos del Grupo 1A (cationes de metales. alcalinos), $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$; $Ca(OH)_2$ es ligeramente soluble.
Óxidos, O^{2-}	Todos los óxidos son insolubles, excepto los de los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Oxalatos, $C_2O_4^{2-}$	Todos los oxalatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Sulfuros, S^{2-}	Todos los sulfuros son insolubles, excepto los de NH_4^+, los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos) y del Grupo 2A (MgS, CaS y BaS son poco solubles).

Las reglas de solubilidad de la tabla 3.8 son pautas generales que nos permiten predecir la solubilidad en agua de los compuestos iónicos con base en los iones que contienen. *Si un compuesto contiene al menos uno de los iones indicados para compuestos solubles en la tabla 3.8, entonces el compuesto es al menos moderadamente soluble.*

La figura 3.8 muestra ejemplos que ilustran las reglas de solubilidad, sobre todo la comparación entre los nitratos, cloruros e hidróxidos de diversos iones metálicos.

Por ejemplo, supongamos que aplicamos las reglas de solubilidad para averiguar si el $NiSO_4$ es soluble en agua. El $NiSO_4$ contiene iones Ni^{2+} y SO_4^{2-}. Aunque el Ni^{2+} no se menciona en la tabla 3.8, las sustancias que contienen SO_4^{2-} se describen como solubles (con excepción de $SrSO_4$, $BaSO_4$ y $PbSO_4$). Puesto que el $NiSO_4$ contiene un ion (SO_4^{2-}) que indica solubilidad, predecimos que es soluble.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.6 Empleo de las reglas de solubilidad

Indique cuáles iones están presentes en cada uno de los siguientes compuestos. Luego prediga su probable solubilidad en agua.

(a) NH_4Cl (b) $Mg_3(PO_4)_2$ (c) $Ba(OH)_2$ (d) $Ca(NO_3)_2$

Respuesta (a) NH_4^+, Cl^-; (b) Mg^{2+}, PO_4^{3-}; (c) Ba^{2+}, OH^-; (d) Ca^{2+}, NO_3^-. NH_4Cl, $Ba(OH)_2$ y $Ca(NO_3)_2$ son solubles; $Mg_3(PO_4)_2$ es insoluble.

Explicación Para usar las reglas de solubilidad es preciso identificar los iones presentes y verificar sus efectos sobre la solubilidad en agua (Tabla 3.8).

(a) El NH_4Cl contiene iones NH_4^+ y Cl^-. La presencia de NH_4^+ implica que el compuesto es soluble.

(b) El $Mg_3(PO_4)_2$ está formado por iones Mg^{2+} y PO_4^{3-}. La mayor parte de los fosfatos son insolubles, con excepción de los que contienen el ion amonio o cationes de metales alcalinos. Dado que Mg^{2+} no es un ion de metal alcalino, $Mg_3(PO_4)_2$ es insoluble.

(c) La mayor parte de los hidróxidos son insolubles, pero no el $Ba(OH)_2$. Éste es soluble.

(d) El $Ca(NO_3)_2$ contiene iones Ca^{2+} y NO_3^- (nitrato). La tabla 3.8 indica que todos los nitratos son solubles, así que el $Ca(NO_3)_2$ es soluble.

Práctica de resolución de problemas 3.6

Prediga la solubilidad en agua de cada uno de los compuestos siguientes.

(a) NaF (b) $Ca(CH_3CO_2)_2$ (c) $SrCl_2$ (d) MgO (e) $PbCl_2$ (f) HgS

3.10 LA TABLA PERIÓDICA BIOLÓGICA

La mayor parte de los más de 100 elementos conocidos no tiene ingerencia directa en nuestra salud y bienestar personales. Sin embargo, unos 26 de ellos son absolutamente indispensables para nosotros. Entre esos elementos, que se indican en la figura 3.9, están 13 metales, 10 no metales y posiblemente 3 metaloides (B, Si, As), cada uno de los cuales desempeña un papel en el nivel celular. Todos forman parte de una dieta bien balanceada.

En la tabla 3.9 se enumeran los elementos indispensables en orden según su abundancia relativa por millón de átomos en el cuerpo. Por ejemplo, entre cada millón de átomos hay casi 95,000 átomos de carbono pero sólo 400 átomos de sodio. Así, los elementos indispensables no se requieren en cantidades iguales, pero todos son nece-

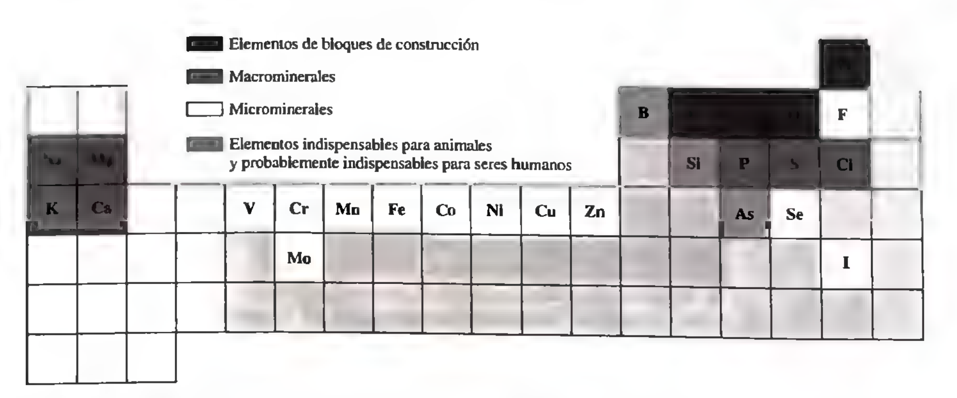


Figura 3.9 Elementos indispensables para la salud humana. Cuatro elementos, C, H, N y O ( ), forman los muchos compuestos orgánicos que constituyen los organismos vivos. Los macrominerales ( ) se requieren en cantidades relativamente grandes; los microminerales ( ) se requieren en menores cantidades. Algunos elementos, B, Si y As ( ), son indispensables en animales y es probable que sean indispensables en los seres humanos, pero todavía no se ha demostrado que lo sean.

TABLA 3.9 Principales elementos del cuerpo humano

Elemento	Símbolo	Abundancia relativa en átomos/millón de átomos en el cuerpo
Oxígeno	O	255,000
Carbono	C	94,500
Hidrógeno	H	630,000
Nitrógeno	N	13,500
Calcio	Ca	3,100
Fósforo	P	2,200
Cloro	Cl	570
Potasio	K	260
Azufre	S	490
Sodio	Na	410
Magnesio	Mg	130

sarios. En la tabla 3.9 se muestra la preeminencia de cuatro de los no metales: oxígeno, carbono, hidrógeno y nitrógeno. Éstos contribuyen con la mayor parte de los átomos de las sustancias biológicamente importantes —las sustancias bioquímicas— de las que se componen todas las plantas y animales. Con pocas excepciones, las sustancias bioquímicas son compuestos orgánicos caracterizados por un esqueleto de átomos de carbono con átomos de hidrógeno asociados y grupos funcionales que contienen oxígeno, nitrógeno, fósforo y a veces azufre. Es evidente que los átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno constituyen los bloques de construcción principales de los compuestos del cuerpo. En la sección que sigue presentaremos dos tipos importantes de sustancias bioquímicas: las grasas y los azúcares.

Si usted pesa unas 150 lb, aproximadamente 90 lb (60%) son agua, 30 lb son grasa y las 30 lb restantes son una combinación de proteínas, carbohidratos, calcio, fósforo y otros minerales suministrados por la dieta.

Los no metales también están presentes como aniones en los fluidos corporales, entre ellos el ion cloruro (Cl^-), el fósforo en tres formas iónicas (PO_4^{3-}, HPO_4^{2-} y $H_2PO_4^-$), y carbono como ion bicarbonato (HCO_3^-) y carbonato (CO_3^{2-}). Los metales están presentes en el cuerpo como cationes en solución (por ejemplo, Na^+, K^+), en sólidos (Ca^{2+} en huesos y dientes) e incorporados en biomoléculas grandes (por ejemplo, Fe^{2+} en la hemoglobina y Co^{3+} en la vitamina B-12).

Ejercicio 3.10 **Elementos indispensables**

Utilizando la figura 3.9 y la tabla 3.9, identifique (a) los no metales indispensables; (b) los metales alcalinotérreos indispensables; (c) los iones halogenuro indispensables; y (d) cuatro metales de transición indispensables.

Los minerales de la dieta

El término general **minerales de la dieta** se refiere a elementos indispensables que no son carbono, hidrógeno, oxígeno ni nitrógeno. La necesidad en la dieta y el impacto de tales minerales son desproporcionados en comparación con su presencia colectiva de sólo cerca del 4% de nuestro peso corporal. Ellos ejemplifican el dicho "de lo bueno, poco". Puesto que el cuerpo los utiliza de manera eficiente, reciclándolos a través de muchas reacciones, los minerales de la dieta se requieren sólo en pequeñas cantidades. Sin embargo, su ausencia de la dieta puede causar importantes problemas de salud.

PRÁCTICA QUÍMICA

Nutrición férrea: ¿qué tan fuerte es el cereal que desayuna?

El hierro es un mineral indispensable que entra en nuestra dieta de muchas maneras. Para evitar la deficiencia de hierro por dietas inadecuadas, la Food and Drug Administration (FDA) de Estados Unidos permite a los fabricantes de alimentos "fortificar" (agregar hierro) a sus productos. Una forma de fortificar un cereal es agregar un compuesto, como el fosfato de hierro(III), que se disuelve en el ácido del estómago (HCl). El hierro del cereal Total contiene partículas de hierro metálico puro incorporadas en las hojuelas durante su cocción. ¿Es posible detectar hierro metálico en un cereal? Podemos averiguarlo con el siguiente experimento para el cual necesitamos

- un imán con una potencia razonable. Podemos encontrar uno en los adornos que se colocan en la puerta del refrigerador, o en una juguetería o tienda de pasatiempos Las tiendas de implementos agrícolas tienen "imanes para vacas" que funcionan bien.
- una bolsa de plástico con cierre hermético (Ziplock) de ¼ de galón capacidad y un rodillo para extender masa (o alguna otra cosa que sirva para triturar el cereal).
- una porción de Total (30-35 g).

Coloque la porción de Total en la bolsa de plástico y triture el cereal hasta convertirlo en partículas pequeñas. Coloque el imán en la bolsa y revuélvalo bien con el cereal durante varios minutos. Saque con cuidado el imán de la bolsa y examínelo con detenimiento. ¿Hay algo adherido al imán que no estuviera ahí antes?

Medite las preguntas siguientes:

- Con base en este experimento, ¿hay hierro metálico en el cereal?
- ¿Qué sucede con el hierro metálico después de deglutirse?
- ¿Este hierro contribuye a su requerimiento diario de hierro?

Los 19 minerales de la dieta indicados en la figura 3.9 se clasifican como **macrominerales,** que son relativamente abundantes, y **microminerales,** más escasos. Los macrominerales son los que están presentes en cantidades de más de 0.08 g (80 mg) por kilogramo de peso corporal, lo que equivale a unos 5 g en el caso de una persona de 60 kg (132 lb), por ejemplo. Los microminerales están presentes en cantidades más pequeñas, a veces mucho menores. Por ejemplo, la ingestión diaria total de yodo es de sólo 150 μg.

Los macrominerales catiónicos son Na^+, K^+, Mg^{2+} y Ca^{2+}. El cloruro (Cl^-) es un macromineral aniónico, el más abundante de los iones halogenuro. Tal vez el lector se sorprenda al enterarse de que algunos de los elementos indispensables, como el arsénico y el selenio, normalmente se consideran tóxicos. Esos elementos son tóxicos, pero sólo en concentraciones más altas. El selenio está considerado como micromineral indispensable en cantidades traza, 55-70 μg al día. El arsénico ha sido considerado como indispensable para los animales, y probablemente lo es para los seres humanos.

También hay varios metales de transición indispensables —vanadio, cromo, manganeso, cobalto, níquel, cobre, cinc, molibdeno y cadmio— además del hierro, más conocido. Cada metal de transición desempeña un papel metabólico específico. Muchos de estos elementos apenas fueron reconocidos como micronutrimentos en años relativamente recientes como resultado de investigaciones sobre la nutrición. La mejoría en los métodos de análisis químico ha hecho posible la detección de cantidades más pequeñas de sustancias indispensables en la dieta. Como resultado, la lista de elementos indispensables está en continua expansión. Los estudios iniciales por lo regular se efectúan con animales al eliminar un mineral traza sospechoso de sus dietas y observar cualesquier cambios que haya en el estado de salud de los animales de prueba.

3.11 BIOMOLÉCULAS: CARBOHIDRATOS Y GRASAS

El beneficio de entender cómo son las moléculas orgánicas es la aplicación de estos conocimientos a las moléculas de la vida: las moléculas orgánicas que comemos y que forman nuestro cuerpo. El lector ya ha aprendido suficiente química como para considerar unas cuantas biomoléculas sencillas. En esta sección vamos a examinar las fórmulas estructurales de dos carbohidratos simples, glucosa y sacarosa, y la de la triestearina, una grasa sólida representativa.

Carbohidratos

Los carbohidratos constituyen cerca de la mitad de la dieta humana promedio. La palabra "carbohidrato" significa literalmente "hidrato de carbono". Los **carbohidratos** tienen la fórmula general $C_x(H_2O)_y$, donde x y y son números enteros. Las fórmulas moleculares de la glucosa, $C_6H_{12}O_6$ ($x = 6$, $y = 6$), y la sacarosa (azúcar de mesa), $C_{12}H_{22}O_{11}$ ($x = 12$, $y = 11$), ilustran la fórmula general. Originalmente se pensó que los carbohidratos eran combinaciones simples de carbono y agua, pero no es así. Ahora sabemos que los átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno de los carbohidratos están organizados primordialmente en grupos funcionales alcohol, aldehído y cetona:

Algunos átomos de algunas moléculas están conectados por un "doble" enlace (representado por =, en lugar de un enlace sencillo representado por —). La naturaleza de estos enlaces se describe en el capítulo 9.

$$-C-O-H \qquad -C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \qquad -C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-C-$$

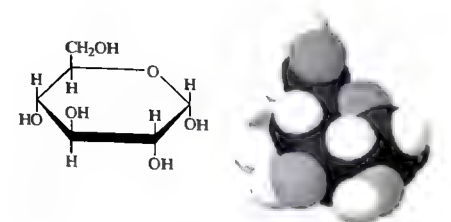
grupo alcohol — grupo aldehído — grupo cetona

Al igual que los alcoholes, los aldehídos y cetonas son clases principales de compuestos orgánicos. El aldehído y la cetona más simples son el formaldehído, $H-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$, y la acetona, $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3$, respectivamente.

Los carbohidratos se dividen en tres clases. Los **monosacáridos** (del latín *saccarum*, "azúcar") son los carbohidratos más simples, y la glucosa es el más importante. Su fórmula estructural se puede escribir con los seis átomos de carbono en una cadena lineal, o el primer carbono se puede unir con el oxígeno del quinto carbono para formar un anillo. Observe que cada átomo de carbono está conectado a un átomo de oxígeno y que todos menos uno de los átomos de oxígeno forman parte de un grupo –OH. El otro átomo de oxígeno forma parte de un grupo aldehído en la estructura de cadena.

$$H-O-\underset{H}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\underset{H}{\overset{OH}{C}}-\underset{OH}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$$

Fórmula estructural de cadena y modelo molecular de esferas y varillas de la glucosa



Fórmula estructural de anillo y modelo molecular de llenado de espacios de la glucosa

Por sencillez, las fórmulas estructurales de la glucosa y otros carbohidratos se dibujan sin los átomos de carbono del anillo. Dichos átomos se representan mediante la unión de las líneas en el plano del anillo, como se aprecia en la figura anterior.

Las plantas producen glucosa por fotosíntesis (Sección 7.7). La glucosa se almacena en forma de almidón o se usa para formar la celulosa que sirve como soporte estructural. Los animales dependen de la glucosa como fuente de energía; la metabolizan para producir la energía necesaria para mantenerse vivos (Sección 7.7), del mismo modo como las calderas queman gas natural y gasóleo para calentar nuestros hogares y lugares de trabajo. Aunque la glucosa está presente en las frutas y la miel, no tenemos que ingerir un abasto diario de glucosa porque reacciones químicas en nuestro cuerpo elaboran glucosa a partir de moléculas más abundantes de nuestra dieta. Hay problemas de salud graves cuando la concentración de glucosa en la sangre es demasiado alta o demasiado baja. Por ejemplo, la diabetes es resultado de la incapacidad del cuerpo para regular la concentración de glucosa en el nivel correcto.

La sacarosa es representativa de la segunda clase de carbohidratos denominada **disacáridos.** Como el lector seguramente habrá deducido del nombre, los disacáridos son moléculas en las que dos monosacáridos están unidos. Una molécula de sacarosa se compone de dos moléculas de monosacáridos en su forma anular: glucosa y fructosa.

Observe que, como en la sacar*osa*, la gluc*osa* y la fruct*osa*, los nombres de todos los mono- y disacáridos terminan en *-osa.*

Los monosacáridos y disacáridos juntos se clasifican como **azúcares simples.** Aproximadamente la mitad de los azúcares simples de nuestra dieta provienen de la leche y la fruta fresca; el resto proviene de edulcorantes que se añaden a los alimentos preparados. La sacarosa con alto grado de pureza se produce en una escala enorme a partir de la remolacha y la caña de azúcar. En la tabla 3.10 se compara el dulzor de los azúcares comúnes y de algunos edulcorantes artificiales, con el de la sacarosa.

TABLA 3.10 Dulzor de azúcares comunes y edulcorantes artificiales, relativo al de la sacarosa

Sustancia	Dulzor relativo al de la sacarosa que es 1.00
Lactosa (azúcar de leche, un disacárido)	0.16
Galactosa (un monosacárido del azúcar de leche)	0.32
Maltosa (disacárido empleado en la elaboración de cerveza)	0.33
Glucosa (dextrosa, un monosacárido común)	0.74
Sacarosa (azúcar de mesa, un disacárido)	1.00
Fructosa (azúcar de la fruta, un monosacárido)	1.74
Aspartame (edulcorante artificial, NutraSweet)	180
Sacarina (edulcorante artificial)	300

La estructura ⬡ representa los cinco cátomos de carbono y el átomo de oxígeno del anillo de seis miembros de la glucosa.

La glucosa también se conoce como dextrosa o azúcar de la sangre.

La forma de cadena abierta de la fructosa

$$HO-\underset{H}{\overset{H}{C_6}}-\underset{OH}{\overset{H}{C_5}}-\underset{OH}{\overset{H}{C_4}}-\underset{H}{\overset{OH}{C_3}}-\overset{O}{\overset{\|}{C_2}}-\underset{H}{\overset{H}{C_1}}-OH$$

contiene un grupo cetona; la estructura de anillo lo contiene en forma de acetal.

En la tabla 3.10 puede verse que el aspartame es casi 200 veces más dulce que la sacarosa. Esto implica que una "pizca" de aspartame equivale a una cucharadita de azúcar de mesa.

La fibra de la dieta consiste en polisacáridos. *(C.D. Winters)*

La tercera clase de carbohidratos comprende los **polisacáridos,** que consisten en muchas moléculas de monosacáridos unidas, llegando a varios millares. La celulosa es un polisacárido formado por unidades de glucosa. Junto con otros carbohidratos, la celulosa forma la madera, el algodón y el papel. La celulosa también actúa como fibra de la dieta en nuestros alimentos porque no podemos digerirla. Lo que sí podemos digerir es el almidón, otro polisacárido a base de glucosa. Las unidades de glucosa de la celulosa están unidas de forma un poco diferente de como están unidas en el almidón. Esta pequeña diferencia en la forma de las moléculas desempeña un papel importante en la forma como el cuerpo maneja estas dos biomoléculas.

Ejercicio 3.11 Carbohidratos

¿Cuáles de los compuestos siguientes podrían ser carbohidratos?
(a) $C_9H_8O_4$ (b) $C_5H_{10}O_5$ (c) $C_5H_7NO_4$ (d) $C_6H_{10}O_5$

Los polisacáridos son polímeros de monosacáridos. La química de los polímeros naturales y sintéticos se trata en la sección 11.1.

Grasas y aceites

La estructura de todas las moléculas de las grasas y aceites es una variación de la misma estructura. A continuación se muestra la fórmula condensada de la triestearina, una grasa animal muy común.

$$\begin{array}{l} CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ H-C-O-C(=O)-(CH_2)_{16}CH_3 \\ | \\ CH_2-O-C(=O)-(CH_2)_{16}CH_3 \end{array}$$

triestearina, una grasa natural

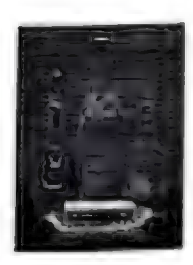
Grupo de ácido carboxílico

El grupo de ácido carboxílico está presente en todos los ácidos orgánicos. Los ácidos de todos tipos son una clase importante de compuestos, como se verá en el capítulo 17.

Para ilustrar la similitud entre todas las grasas y aceites, podemos separar la molécula de triestearina en sus partes componentes: glicerol y ácido esteárico.

$$CH_2OH-CHOH-CH_2OH \qquad CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-OH$$

glicerol ácido esteárico, un ácido graso



Los aceites para cocinar son líquidos a temperatura ambiente; la mantequilla es un sólido. La diferencia entre los aceites líquidos y las grasas sólidas tiene que ver con la forma en que los átomos de carbono de los ácidos grasos están unidos entre sí. *(C.D. Winters)*

El glicerol tiene tres grupos funcionales alcohol, los grupos –OH. El ácido esteárico es un representante de los ácidos grasos, todos los cuales son moléculas con cadenas largas de átomos de carbono unidos a átomos de hidrógeno. En el extremo de la cadena de carbono hay un grupo funcional de **ácido carboxílico,** $-CO_2H$. El glicerol es un líquido viscoso que se emplea en fluidos hidráulicos, en cosméticos y como edulcorante. El ácido esteárico, un sólido ceroso incoloro que se obtiene de grasas animales, se emplea en jabones, lubricantes, betún para calzado y otros productos.

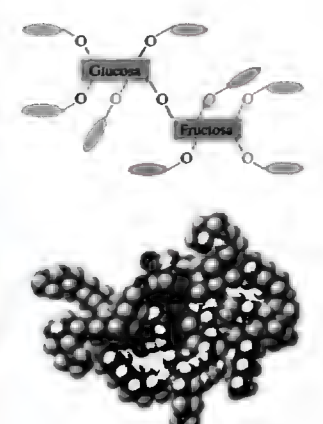
Ya antes comentamos que los grupos funcionales son donde ocurre la acción química en las moléculas orgánicas. En la formación de triestearina, los grupos de ácido carboxílico de tres moléculas de ácido esteárico reaccionan con los tres grupos –OH de una molécula de glicerol. Se forma y libera una molécula de agua donde cada molécula de ácido esteárico se une a la molécula de glicerol. Todas las grasas y aceites tienen la misma estructura molecular básica: tres cadenas de hidrocarburos largas de tres ácidos grasos unidas a glicerol. Los ácidos grasos por lo regular tienen un número par de átomos de carbono, que van desde 4 hasta 20, aproximadamente.

(El texto continúa en la página 112.)

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Olestra: azúcar + grasa = bajas calorías

Imagínese poder comer papas fritas de buen sabor que contienen grasas no digeribles y que tienen sólo la mitad de las calorías de las papas fritas normales. Esto ya es posible con Olestra, un sustituto de la grasa desarrollado por Procter and Gamble a lo largo de dos décadas con un costo de casi 300 millones de dólares. El 24 de enero de 1996 la Food and Drug Administration (FDA) de Estados Unidos aprobó el uso de Olestra en alimentos ligeros salados, el primer nutrimento sintético en obtener la aprobación de la FDA en los 20 años después de aprobarse el aspartame, un edulcorante artificial que ya se usa ampliamente (NutraSweet).



Fórmula estructural estilizada de Olestra. Los grupos $CH_3(CH_2)_{16}CO$ (representados por las elipses de color negro) se unen a los átomos de oxígeno de los grupos —OH de la sacarosa. El modelo molecular de la parte inferior muestra cómo estos grupos rodean a las moléculas de sacarosa

La Olestra consiste en una molécula de sacarosa (azúcar de mesa) unida a seis, siete u ocho moléculas de ácidos grasos naturales, que tienen la fórmula general $CH_3(CH_2)_nCO_2H$, donde n suele ser 16. Los grupos alcohol (—OH) de la molécula de sacarosa se combinan con el grupo ácido (—CO_2H) de cada molécula de ácido graso. El resultado es la eliminación de agua y la adición del fragmento

$$CH_3(CH_2)_{16}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}$$

del ácido al oxígeno de los grupos —OH de la molécula de sacarosa, produciendo moléculas como la que se muestra aquí, que tiene ocho grupos de ácido graso conectados a la sacarosa. (Véase la fórmula estructural de la sacarosa en la pág. 109.)

Los alimentos ligeros preparados con Olestra tienen sabor grasoso. Sin embargo, puesto que las enzimas de la digestión no pueden descomponer la Olestra, ésta pasa por el organismo sin digerirse y por tanto sin aportar calorías a la dieta (aunque otras sustancias de esos alimentos sí se digieren). Una porción de una onza de papas fritas con Olestra contiene cero grasas digeribles y 75 calorías, en comparación con una porción similar de papas fritas comúnes que aporta 10 g de grasa digerible y 150 calorías. Actualmente, el uso de Olestra está limitado a alimentos ligeros salados; antes de recibir la luz verde para usarse en otros alimentos que suelen contener abundante grasa, como las galletas y bizcochos, deberá someterse a revisiones adicionales por parte de la FDA.

Al anunciar la aprobación de Olestra, el comisionado de la FDA, doctor David Kessler, expresó que el nuevo sustituto de la grasa es "probablemente una de las sustancias alimenticias más extensamente estudiadas hasta la fecha", añadiendo que "los datos de investigación sobre Olestra demuestran con razonable certeza que no es dañina si se usa en ciertos alimentos ligeros" (como papas fritas, galletas saladas y frituras de maíz). No obstante, Olestra es motivo de controversia porque inhibe ligeramente la absorción de las vitaminas solubles en grasas: A, D, E y K. Esto se compensa añadiendo tales vitaminas a los alimentos que tienen Olestra, pero los críticos están preocupados por los posibles efectos a largo plazo de inhibir la absorción de vitaminas. Otra posible desventaja es que algunas personas que ingieren Olestra, sobre todo en grandes cantidades, experimentan molestias gastrointestinales y heces poco sólidas porque Olestra es aceitosa y no se digiere. Los paquetes llevan una etiqueta que advierte a los consumidores de esos posibles efectos colaterales y proporciona un número libre de cargos para comunicar cualesquier quejas al fabricante, las cuales se turnan a la FDA. Al parecer, los posibles efectos colaterales no afectaron las ventas de papas fritas con Olestra en tres mercados de prueba en los que se vendieron 70,000 bolsas en el primer mes (abril de 1996).

Fuente: Adaptado de Journal of Chemical Education, *vol. 68, págs. 476-479, junio de 1991; y* The New York Times, *20 de mayo de 1996.*

Dentro del organismo, la grasa es una forma de energía almacenada. Los alimentos que no liberan su energía almacenada al digerirse terminan por convertirse en grasas, las cuales se almacenan. Las grasas y los aceites son la fuente de energía más concentrada en nuestra dieta. Un gramo de grasa libera más del doble de la energía que puede obtenerse de 1 g de carbohidratos. La dieta estadounidense promedio deriva actualmente cerca del 37% de sus calorías de grasas y aceites. Los expertos en nutrición recomiendan reducir esa cifra al 30% en vista de las cada vez más abundantes pruebas de que el riesgo de padecer enfermedades del corazón aumenta al aumentar la cantidad de grasas y aceites que se consume.

3.12 MOLES DE COMPUESTOS

Masa molecular de los compuestos moleculares

Un mol de un compuesto no significa una molécula; significa 6.022×10^{23} moléculas.

La fórmula más conocida por todos, H_2O, nos indica que hay dos átomos de H por cada átomo de O en una molécula de agua. En dos moléculas de agua hay un total de cuatro átomos de H y dos átomos de O; en una docena de moléculas de agua hay dos docenas de átomos de H y una docena de átomos de O. Podemos extender esto hasta tener un mol (el número de Avogadro, 6.022×10^{23}) de moléculas de agua, cada una de las cuales contiene dos átomos de hidrógeno y un átomo de oxígeno (⇐ *pág. 56*). También podemos decir que en 1.000 mol de agua hay 2.000 mol de átomos de H y 1.000 mol de átomos de O:

H_2O	H	O
6.022×10^{23} moléculas de agua	2 (6.022×10^{23} átomos de H)	6.022×10^{23} átomos de O
1.000 mol de moléculas de H_2O	2.000 mol de átomos de H	1.000 mol de átomos de O
18.0152 g de H_2O	2 (1.0079 g de H) = 2.0158 g de átomos de H	15.9994 g de átomos de O

La masa de un mol de moléculas de agua —la *masa molar* (⇐ *pág. 56*)— es la suma de las masas de dos moles de átomos de H y un mol de átomos de O: 2.0158 g de H + 15.9994 g de O = 18.0152 g de agua en un mol de agua. En el caso de los compuestos químicos, la masa molar, en gramos por mol, es numéricamente igual al peso molecular, la suma de los pesos atómicos de *todos* los átomos de la fórmula del compuesto. A continuación damos las masas molares de varios compuestos moleculares.

Compuesto	Fórmula estructural	Peso molecular	Masa molar
NH_3	H—N—H con H unido al N	14.0067 uma, N + 3(1.0079 uma, H) = 17.0304 uma	17.0304 g/mol
CHF_3	H arriba, F—C—F, F abajo	12.011 uma, C + 1.0079 uma, H + 3(18.9984 uma, F) = 70.014 uma	70.014 g/mol
SO_2	O—S=O	32.066 uma, S + 2(15.9994 uma, O) = 64.065 uma	64.065 g/mol
$C_3H_8O_3$ (glicerol)	CH_2OH—CHOH—CH_2OH	3(12.011 uma, C) + 8(1.0079 uma, H) + 3(15.9994 uma, O) = 92.094 uma	92.094 g/mol

Figura 3.10 **Cantidades de un mol de algunos compuestos iónicos.** En el sentido de giro de las manecillas del reloj a partir del frente a la derecha, son: a) NaCl, (58.44 g/mol); b) $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, (249.7 g/mol); c) $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, (237.70 g/mol); d) $K_2Cr_2O_7$, (294.2 g/mol), y e) $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, (237.9 g/mol). *(C D. Winters)*

Masa molar de compuestos iónicos

Puesto que los compuestos iónicos no contienen moléculas individuales, las fórmulas de los compuestos iónicos indican unidades formulares. Por ello, suele usarse el término "peso formular" en el caso de los compuestos iónicos, en lugar de "peso molecular". Al igual que el peso molecular, el peso formular es la suma de los pesos atómicos de *todos* los átomos de la fórmula del compuesto. La masa molar de un compuesto iónico, expresada en gramos por mol (g/mol), es numéricamente equivalente a su peso formular. Usamos el término "masa molar" para compuestos tanto moleculares como iónicos. En la figura 3.10 se muestra un mol de varios compuestos iónicos.

Compuesto	**Peso formular**	**Masa molar**
NaCl	22.9898 uma, Na + 35.4527 uma, Cl = 58.4425 uma	58.4425 g/mol
MgO	24.3050 uma, Mg + 15.9994 uma, O = 40.3044 uma	40.3044 g/mol
K_2S	2(39.0983 uma, K) + 32.066 uma, S = 110.263 uma	110.263 g/mol
$Ca(NO_3)_2$	40.078 uma Ca + 2(14.0067 uma, N) + 6(15.9994 uma, O) = 164.088 uma	164.088 g/mol
$Mg_3(PO_4)_2$	3(24.3050 uma, Mg) + 2(30.9738 uma, P) + 8(15.9994 uma, O) = 262.8578 uma	262.8578 g/mol

Observe que el $Mg_3(PO_4)_2$ tiene 2 átomos de P y 2 × 4 átomos de O porque hay dos iones PO_4^{3-} en la fórmula.

Ejercicio 3.12 Masas molares

Calcule la masa molar de cada uno de los compuestos siguientes:
(a) K_2HPO_4; (b) $C_{27}H_{46}O$ (colesterol); (c) $Mn_2(SO_4)_3$; (d) $C_8H_{10}N_4O_2$ (cafeína)

Conversiones masa-moles

Como cabría esperar, es indispensable poder efectuar conversiones "de masa a moles" y "de moles a masa" de compuestos, como hicimos con los elementos en la sección 2.11. La clave de tales conversiones es usar la masa molar del compuesto como factor de conversión. Esto es análogo a las conversiones masa-moles de elementos utilizando la masa molar del elemento.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.7 Gramos y moles

El aspartame es un edulcorante artificial muy utilizado (NutraSweet) que es casi 200 veces más dulce que la sacarosa (← *pág. 109, Tabla 3.10*). Una muestra de aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$, pesa 1.80 g; otra contiene 0.220 mol de aspartame. Para ver cuál muestra es más grande, conteste estas preguntas:
(a) Calcule la masa molar del aspartame.
(b) ¿Cuántos moles de aspartame hay en la muestra de 1.80 g?
(c) ¿Cuántos gramos de aspartame hay en la otra muestra?

Respuestas (a) 294.3 g/mol; (b) 6.11×10^{-3} mol; (c) 64.8 g. La muestra de 0.220 mol es más grande.

Explicación Para determinar cuál muestra tiene mayor masa necesitamos seguir los pasos a, b y c para encontrar la masa de la muestra de 0.220 mol.
(a) La masa molar es numéricamente igual al peso molecular, la suma de los pesos atómicos de todos los átomos de la fórmula:

14 átomos de C (12.011 uma/átomo de C) + 18 átomos de H (1.008 uma/átomo de H) + 2 átomos de N (14.007 uma/átomo de N) + 5 átomos de O (15.999 uma/átomo de O) = 294.3 uma.

La masa molar del aspartame es de 294.3 g/mol.
(b) Use la masa molar para calcular moles a partir de gramos.

$$1.80 \, \cancel{\text{g de aspartame}} \times \frac{1 \text{ mol de aspartame}}{294.3 \, \cancel{\text{g de aspartame}}} = 6.11 \times 10^{-3} \text{ mol de aspartame}$$

(c) Para convertir moles a gramos el procedimiento es el inverso del que usamos en (b):

$$0.220 \, \cancel{\text{mol de aspartame}} \times \frac{294.3 \text{ g de aspartame}}{1 \, \cancel{\text{mol de aspartame}}} = 64.8 \text{ g de aspartame}$$

Esta muestra es la más grande.

Práctica de resolución de problemas 3.7

(a) Calcule el número de moles que hay en 10.0 g de cada uno de los compuestos siguientes: $C_{27}H_{46}O$ (colesterol); $Mn_2(SO_4)_3$.
(b) Calcule el número de gramos que hay en 0.25 mol de cada uno de los compuestos siguientes: K_2HPO_4; $C_8H_{10}O_2N_4$ (cafeína).

TABLA 3.11 Algunos compuestos iónicos hidratados comunes

Compuesto	Nombre sistemático	Nombre común	Usos
$Na_2CO_3 \cdot 10\ H_2O$	Decahidrato de carbonato de sodio	Soda para lavar	Ablandador de agua
$Na_2S_2O_3 \cdot 5\ H_2O$	Pentahidrato de tiosulfato de sodio	Hipo	Fotografía
$MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$	Heptahidrato de sulfato de magnesio	Sal de Epsom	Catártico tinción y tenería
$CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$	Dihidrato de sulfato de calcio	Yeso	Recubrimiento de paredes
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O$	Hemihidrato de sulfato de calcio	Yeso, escayola	Moldes
$CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$	Pentahidrato de sulfato de cobre(II)	Vitriolo azul	Insecticida

Ejercicio 3.13 Moles y fórmulas

¿Es verdad la siguiente afirmación? "Dos compuestos diferentes tienen la misma fórmula. Por tanto, 100 g de cada compuesto contienen el mismo número de moles." Justifique su respuesta.

Moles de hidratos iónicos

Cuando se precipitan de solución acuosa, muchos compuestos iónicos incorporan moléculas de agua en el cristal iónico sólido. Tales compuestos, llamados **hidratos iónicos** o compuestos hidratados, tienen moléculas de agua atrapadas dentro de la red cristalina. El agua correspondiente se llama **agua de hidratación.** La fórmula de un hermoso compuesto color azul intenso es $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$; y se llama *penta*hidrato de sulfato de cobre(II). El punto y el término *penta*hidrato indican que hay cinco moles de agua asociados a cada mol de sulfato de cobre(II). La masa molar de un hidrato incluye la masa del agua de hidratación. Así pues, la masa molar del $CuSO_4 \cdot 5\ H_2O$ es de 249.6 g/mol: 159.5 g de $CuSO_4$ + 90.1 g (de 5 mol de H_2O) = 249.6 g. Hay muchos hidratos iónicos, entre ellos varias sustancias comunes (Tabla 3.11).

Un hidrato muy utilizado bien podría estar en las paredes de su habitación. El yeso con que suelen recubrirse las paredes de tabique contiene sulfato de calcio hidratado, $CaSO_4 \cdot 2\ H_2O$, así como $CaSO_4$ sin hidratar. A veces el yeso se coloca entre dos capas de papel para formar placa de yeso. El yeso es un mineral natural que puede extraerse del suelo, pero también se obtiene como subproducto de la eliminación de dióxido de azufre de los gases emitidos por las plantas termoeléctricas.

Si el yeso se calienta a 120-180 °C se expulsa una parte del agua de hidratación para formar sulfato de calcio hemihidratado, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O$, comúnmente llamado "escayola" (Figura 3.11). Este compuesto se usa ampliamente en medicina para inmovilizar fracturas óseas. Cuando se le agrega agua, este yeso forma una suspensión espesa que se puede vertir en un molde o extenderse sobre una parte del cuerpo. Al endurecerse, el compuesto incorpora agua de hidratación adicional y su volumen aumenta para formar un molde rígido protector.

Figura 3.11 Aplicación de un molde de yeso, $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}\ H_2O$. *(C.D. Winters)*

Ejercicio 3.14 **Moles de un hidrato iónico**

Un remedio casero indica usar dos cucharaditas (20 g) de sal de Epsom (véase la Tabla 3.11). Calcule el número de moles del hidrato que esta masa representa

3.13 COMPOSICIÓN PORCENTUAL

En la sección anterior vimos que la composición del agua (o de cualquier otro compuesto) se puede expresar como *(1) el número de átomos de cada tipo por molécula o unidad formular* (2 de hidrógeno y 1 de oxígeno en el agua) o bien *(2) la masa de cada elemento en un mol del compuesto* (en el agua: 2.0158 g de átomos de H y 15.9994 g de átomos de O en 1 mol de agua, 18.0152 g de H_2O). Podemos aplicar esta última relación para expresar la composición de un compuesto desde otra perspectiva: la masa de cada elemento del compuesto en comparación con la masa total del compuesto. Esta relación expresa el **porcentaje por masa** de cada elemento, también llamada **composición porcentual por masa.** En el dióxido de carbono (CO_2) los porcentajes por masa son 27.29% de C y 72.71% de O.

$$\% \text{ de C en } CO_2 = \frac{\text{masa de C en 1 mol de } CO_2}{\text{masa de } CO_2 \text{ en 1 mol de } CO_2} \times 100\%$$

$$= \frac{12.011 \text{ g de C}}{44.011 \text{ g de } CO_2} \times 100\%$$

$$= 27.29\% \text{ (también se expresa como 27.29 g de C por cada 100.0 g de } CO_2\text{)}$$

$$\% \text{ de O en } CO_2 = \frac{\text{masa de O en 1 mol de } CO_2}{\text{masa de } CO_2 \text{ en 1 mol de } CO_2} \times 100\%$$

$$= \frac{32.00 \text{ g de O}}{44.011 \text{ g de } CO_2} \times 100\%$$

$$= 72.71\% \text{ O (o 72.71 g de O por cada 100.0 g de } CO_2\text{)}$$

Es importante darse cuenta de que la composición porcentual de un compuesto es independiente de la cantidad del compuesto. La composición porcentual no cambia sea que una muestra contenga 1 mg, 1 g o 1 kg del compuesto.

Observe que el total de los porcentajes suma 100%. Por tanto, una vez calculado el porcentaje de carbono en el dióxido de carbono, podríamos haber determinado el porcentaje de oxígeno con sólo restar a 100% el porcentaje de carbono: 100% − 27.29% de C = 72.71% de O. Calcular todos los porcentajes y luego sumarlos para comprobar que dan 100% es una buena forma de detectar errores.

Ejercicio 3.15 **Composición porcentual**

Para cada uno de los compuestos siguientes, exprese la composición como la masa de cada elemento en 1.000 mol del compuesto, y el porcentaje por masa de cada elemento: (a) SF_6; (b) $C_{12}H_{22}O_{11}$; (c) $Al_2(SO_4)_3$, (d) $U(OTeF_5)_6$.

3.14 DETERMINACIÓN DE FÓRMULAS EMPÍRICAS Y MOLECULARES

Podemos usar una fórmula para calcular la composición porcentual de un compuesto, así que el proceso inverso también funciona: podemos determinar la fórmula de un compuesto a partir de datos de porcentaje por masa. Al hacerlo, tenga presente que los subíndices de una fórmula indican los números relativos de moles de cada elemento en ese compuesto.

Podemos aplicar este método para encontrar la fórmula del diborano. La determinación de la fórmula de un compuesto nuevo requiere primero experimentos para averiguar la composición. Los experimentos muestran que el diborano tiene la siguiente composición porcentual: 78.13% de B y 21.87% de H. Con base en estos porcentajes, una muestra de diborano de 100.0 g contiene 78.14 g de B y 21.86 g de H. A partir de esta información podemos calcular el número de moles de cada elemento en la muestra:

$$78.13\ \text{g de B} \times \frac{1\ \text{mol de B}}{10.811\ \text{g de B}} = 7.227\ \text{mol de B}$$

$$21.87\ \text{g de H} \times \frac{1\ \text{mol de H}}{1.0079\ \text{g de H}} = 21.70\ \text{mol de H}$$

Para determinar la fórmula a partir de estos datos, lo siguiente que necesitamos averiguar es el número de moles de cada elemento *relativo al otro*, en este caso la relación entre los moles de hidrógeno y los moles de boro. Si examinamos los números veremos que hay aproximadamente tres veces más moles de átomos de hidrógeno que moles de átomos de B. Para calcular la proporción con exactitud, dividimos el número más pequeño de moles entre el número más grande. En el caso del diborano la proporción es

$$\frac{21.70\ \text{mol de H}}{7.227\ \text{mol de B}} = \frac{3.003\ \text{mol de H}}{1.000\ \text{mol de B}}$$

Esto confirma que hay tres moles de átomos de H por cada mol de átomos de B, y que hay tres átomos de hidrógeno por cada átomo de boro, lo que se representa con la fórmula molecular BH_3.

En el caso de un compuesto molecular como el diborano, la fórmula molecular también debe reflejar con exactitud *el número total de átomos que hay en una molécula del compuesto*. El cálculo que acabamos de realizar nos da *la proporción más simple posible de los átomos en una molécula*, y BH_3 es la fórmula más simple para el diborano, que no puede tener menos de un átomo de boro en cada molécula. Una fórmula que da la proporción más simple posible se denomina **fórmula empírica** (también se le conoce como **fórmula mínima**). Por otra parte, son posibles múltiplos de la fórmula más simple, como B_2H_6, B_3H_9, etcétera.

Para determinar la fórmula molecular real a partir de la fórmula empírica es necesario *determinar experimentalmente* la masa molar del compuesto. Luego, la masa molar experimental se compara con la masa molar predicha por la fórmula empírica. Si las dos masas molares son iguales, las fórmulas empírica y molecular son equivalentes, pero si la masa molar experimental es algún múltiplo de la masa molar de la fórmula empírica, entonces la fórmula molecular es ese múltiplo de la fórmula empírica. En el caso del diborano, los experimentos indican que la masa molar del diborano es de 27.67 g/mol. En cambio, la masa molar de BH_3 es de 13.84 g/mol. Puesto que las dos masas molares son diferentes, la fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula empírica. Ese múltiplo es 27.67/13.84 = 2.00. Así, la fórmula molecular del diborano es B_2H_6, dos veces BH_3.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.8 Fórmula molecular a partir de datos de composición porcentual

Cuando el oxígeno reacciona con el fósforo se pueden formar dos posibles óxidos. Un óxido contiene 56.34% de P y 43.66% de O, y su masa molar es de 219.90 g/mol. Determine su fórmula molecular.

Respuesta El óxido es P_4O_6.

Explicación Calcule el número relativo de moles de cada elemento, y luego determine la fórmula empírica. Una muestra de 100.0 g de este óxido de fósforo contiene 56.34 g de P y 43.66 g de O.

$$56.34 \text{ g de P} \times \frac{1 \text{ mol de P}}{30.9738 \text{ g de P}} = 1.819 \text{ mol de P}$$

$$43.66 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{15.9994 \text{ g de O}} = 2.729 \text{ mol de O}$$

Así pues, la relación molar (y relación de átomos) es

$$\frac{2.729 \text{ mol de O}}{1.819 \text{ mol de P}} = \frac{1.500 \text{ mol de O}}{1.000 \text{ mol de P}}$$

Hay 1.5 átomos de oxígeno por cada átomo de fósforo en la molécula. Puesto que no podemos tener mitades de átomos, duplicamos los números para convertirlos en enteros, 3 átomos de oxígeno por cada 2 átomos de fósforo. Esto da una fórmula empírica de P_2O_3. La masa molar que corresponde a esta fórmula empírica es

$$\left(2 \text{ mol de P} \times \frac{30.9738 \text{ g de P}}{1 \text{ mol de P}}\right) + \left(3 \text{ mol de O} \times \frac{15.9994 \text{ g de O}}{1 \text{ mol de O}}\right)$$
$$= 109.95 \text{ g } P_2O_3/\text{por mol de } P_2O_3$$

que comparamos con la masa molar conocida de 219.90 g/mol. Es evidente que la masa molar es

$$\frac{219.90}{109.95} = 2 \text{ veces la masa de la fórmula empírica,}$$

así que la fórmula molecular del óxido es P_4O_6.

El problema de desafío conceptual PC-3.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Práctica de resolución de problemas 3.8

El otro óxido de fósforo contiene 43.64% de P y 56.36% de O. Determine su fórmula empírica. La masa molar del compuesto es de 283.89 g/mol. Obtenga su fórmula molecular a partir de su fórmula empírica.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 3.9 Determinación de una fórmula molecular

El alcohol para fricciones, también llamado alcohol isopropílico, tiene una masa molar de 60.096 g/mol. El compuesto contiene 59.96% de C, 13.42% de H y el resto es oxígeno. Determine las fórmulas empírica y molecular del alcohol isopropílico.

Respuesta Ambas fórmulas son C_3H_8O.

Explicación Primero calcule el número de moles de cada elemento en 100.0 g del compuesto.

$$59.96 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 4.992 \text{ mol de C}$$

$$13.42 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.0079 \text{ g de H}} = 13.32 \text{ mol de H}$$

Todavía nos falta calcular los moles de oxígeno. La masa de oxígeno en una muestra de 100.0 g de alcohol isopropílico debe ser

$$\text{Masa de oxígeno} = 100.0 \text{ g} - 59.96 \text{ g de C} - 13.42 \text{ g de H}$$
$$= 26.62 \text{ g}$$

Convirtamos esto en moles de oxígeno:

$$26.62 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{15.9994 \text{ g de O}} = 1.664 \text{ mol de O}$$

Basamos la relación molar en el número más pequeño de moles presentes, en este caso los moles de oxígeno.

$$\frac{4.992 \text{ mol de C}}{1.664 \text{ mol de O}} = \frac{3.000 \text{ mol de C}}{1.000 \text{ mol de O}}$$

$$\frac{13.32 \text{ mol de H}}{1.664 \text{ mol de O}} = \frac{8.000 \text{ mol de H}}{1.000 \text{ mol de O}}$$

Por tanto, la fórmula empírica tiene una relación de átomos de 3 de carbono por cada 8 de hidrógeno por cada 1 de oxígeno, C_3H_8O. La masa molar de esta fórmula empírica es de 60.096 g/mol, igual a la masa molar experimental del compuesto, lo que indica que la fórmula molecular es igual a la fórmula empírica.

Práctica de resolución de problemas 3.9

La vitamina C (ácido ascórbico) contiene 40.9% de C, 4.58% de H y 54.5% de O, y tiene una masa molar de 176.13 g/mol. A partir de estos datos, determine sus fórmulas empírica y molecular.

Determinación de fórmulas a partir de datos experimentales

Hay algo más de un millón de compuestos moleculares y iónicos que son sólidos blancos cristalinos. Sus propiedades (aparte del color) ayudan a distinguirlos. Las propiedades de un compuesto recién sintetizado podrían ser similares a las de compuestos *conocidos*, o muy diferentes. Un paso importante para determinar la identidad de un compuesto *nuevo* es determinar su fórmula molecular, que se puede obtener a partir de datos de composición porcentual y masa molar como acabamos de explicar. La masa molar se puede determinar utilizando diversos métodos, algunos de los cuales veremos en la sección 15.3.

Aunque acabamos de ver cómo se usan los datos de composición porcentual para obtener fórmulas empírica, todavía no hemos indicado cómo se obtienen tales datos. Se usan varios métodos, en todos los cuales interviene el *análisis químico cuantitativo*, técnicas experimentales para medir qué tanto de cada elemento hay en un compuesto.

Una técnica para determinar la fórmula de un compuesto binario formado por la combinación directa de sus dos elementos consiste en medir la masa de reactivos que se convierte en el producto. Las fórmulas de compuestos binarios como los que se forman combinando un elemento directamente con oxígeno, azufre o un halógeno se pueden determinar de esta manera. Un ejemplo es la reacción de fósforo rojo sólido con bromo líquido para producir un bromuro de fósforo.

$$P_4 + Br_2 \xrightarrow{\text{produce}} P_xBr_y$$

Si conocemos las masas de fósforo y de bromo que reaccionan, podemos calcular los valores de x y de y, y determinar la fórmula empírica del bromuro de fósforo.

La reacción se lleva a cabo y se observa que 0.347 g de P_4 reacciona con 0.860 mL de Br_2. La densidad del bromo es de 3.12 g/mL. Utilizamos estos valores para calcular los moles de P_4 y Br_2 que se combinaron:

$$0.347 \text{ g de } P_4 \times \frac{1 \text{ mol de } P_4}{123.92 \text{ g de } P_4} = 2.800 \times 10^{-3} \text{ mol de } P_4$$

Para determinar los moles de bromo, primero usamos su densidad para convertir mililitros de bromo a gramos, y luego a moles:

$$0.860\ \cancel{\text{mL de Br}_2} \times \frac{3.12\ \cancel{\text{g de Br}_2}}{1\ \cancel{\text{mL de Br}_2}} \times \frac{1\ \text{mol de Br}_2}{159.8\ \cancel{\text{g de Br}_2}} = 1.679 \times 10^{-2}\ \text{mol de Br}_2$$

Recuerde que si un cálculo se efectúa por pasos, siempre debe conservarse una cifra significativa más en cada resultado intermedio, y redondearse sólo el resultado final.

Observe cómo conectamos los factores de conversión en lugar de realizar cálculos individuales de mililitros a gramos y luego de gramos a moles. La conexión de varios factores de conversión ahorra tiempo en un cálculo y debe usarse siempre que sea posible.

La relación molar de átomos de bromo a átomos de fósforo en una molécula del compuesto se puede calcular a partir de los moles de átomos de cada elemento. Recuerde que el bromo es diatómico y por ende tiene dos moles de átomos de Br en un mol de Br_2. Hay cuatro moles de átomos de fósforo en un mol de moléculas de P_4.

$$1.679 \times 10^{-2}\ \text{mol de}\ \cancel{\text{moléculas de Br}_2} \times \frac{2\ \text{mol de átomos de Br}}{1\ \text{mol de}\ \cancel{\text{moléculas de Br}_2}} = 3.36 \times 10^{-2}\ \text{mol de átomos de Br}$$

$$2.800 \times 10^{-3}\ \text{mol de}\ \cancel{\text{moléculas de P}_4} \times \frac{4\ \text{mol de átomos de P}}{1\ \text{mol de}\ \cancel{\text{moléculas de P}_4}} = 1.12 \times 10^{-2}\ \text{mol de átomos de P}$$

$$\frac{3.36 \times 10^{-2}\ \text{mol de átomos de Br}}{1.12 \times 10^{-2}\ \text{mol de átomos de P}} = \frac{3.00\ \text{mol de átomos de Br}}{1.00\ \text{mol de átomos de P}}$$

Los problemas de desafío conceptual PC-3.B y PC-3.C al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La relación molar en el compuesto es de 3.00 moles de átomos de bromo por cada 1.00 mol de átomos de fósforo. Por consiguiente, en una molécula de este compuesto hay tres átomos de bromo por cada átomo de fósforo. Entonces, la fórmula empírica es PBr_3. Otros métodos experimentales permiten averiguar que la masa molar de este compuesto es igual a la masa molar de la fórmula empírica, así que la fórmula molecular también es PBr_3.

Ejercicio 3.16 Fórmula empírica de un compuesto binario

La reacción de 0.569 g de estaño con 2.434 g de yodo formó Sn_xI_y. ¿Qué fórmula empírica tiene este yoduro de estaño.

PROBLEMA SINÓPTICO

Parte I

Durante cada lanzamiento del transbordador espacial, el cohete impulsor consume cerca de 1.5×10^6 libras del combustible perclorato de amonio.

1. Escriba la fórmula química del (a) perclorato de amonio; (b) clorato de amonio; (c) clorito de amonio.
2. (a) Escriba la ecuación de la disociación del perclorato de amonio en agua. (b) ¿Esta solución acuosa conduciría una corriente eléctrica? Explique su respuesta.
3. Use la tabla 3.8 de la página 104 para determinar qué sustancia, si acaso, se podría agregar al clorato de amonio para formar un precipitado que contuviera (a) iones amonio; (b) iones clorato.
4. ¿Cuántos moles de perclorato de amonio se consumen en los cohetes impulsores del transbordador espacial durante un lanzamiento?

Parte II

El análisis químico del ibuprofeno (Advil) indica que contiene 75.69% de carbono, 8.80% de hidrógeno y que el resto es oxígeno. La fórmula empírica es también la fórmula molecular.

1. Determine la fórmula molecular del ibuprofeno.
2. Un paciente tomó dos tabletas de 200 mg de ibuprofeno para aliviar el dolor. Calcule el número de moles de ibuprofeno contenidos en las dos tabletas.

Para concluir

Después de estudiar este capítulo, deberá poder...

- interpretar el significado de las fórmulas moleculares, fórmulas semidesarrolladas y fórmulas estructurales (Sección 3.1).
- nombrar los compuestos moleculares binarios, incluidos los alcanos de cadena lineal (Secciones 3.2 y 3.3).
- escribir fórmulas estructurales de, e identificar, isómeros constitucionales de alcanos de cadena lineal y cadena ramificada (Sección 3.4).
- predecir las cargas de los iones monoatómicos de metales y no metales (Sección 3.5).
- dar los nombres o fórmulas de iones poliatómicos, conociendo sus fórmulas o nombres, respectivamente (Sección 3.5).
- describir las propiedades de los compuestos iónicos (Secciones 3.5 y 3.7).
- escribir las fórmulas de compuestos iónicos (Sección 3.5).
- nombrar compuestos iónicos (Sección 3.6).
- describir los electrólitos en solución acuosa y resumir las diferencias entre los electrólitos y los no electrólitos (Sección 3.8).
- predecir la solubilidad de compuestos iónicos en agua (Sección 3.9).
- identificar los compuestos biológicamente importantes (Sección 3.10).
- identificar los grupos funcionales importantes de carbohidratos y grasas (Sección 3.11).
- explicar en forma detallada el uso del concepto de mol en los compuestos químicos (Sección 3.12).
- calcular la masa molar de un compuesto (Sección 3.12).
- calcular el número de moles de un compuesto dada la masa, y viceversa (Sección 3.12).
- explicar la fórmula de un compuesto iónico hidratado y calcular su masa molar (Sección 3.12).
- expresar la composición molecular en términos de la composición porcentual (Sección 3.13).
- utilizar la composición porcentual y la masa molar para determinar las fórmulas empírica y molecular de un compuesto (Sección 3.13).

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

ácido carboxílico *(3.11)*
agua de hidratación *(3.12)*
alcanos *(3.3)*
alcoholes *(3.3)*
aniones *(3.5)*
azúcares simples *(3.11)*
carbohidratos *(3.11)*
cationes *(3.5)*
composición porcentual por masa *(3.13)*
compuesto iónico *(3.5)*
compuestos moleculares *(3.1)*
compuestos moleculares binarios *(3.2)*
compuestos orgánicos *(3.1)*
disacáridos *(3.11)*
electrodos *(3.7)*
electrólitos *(3.8)*
electrólitos fuertes *(3.8)*
fórmula empírica *(3.1)*
fórmula molecular *(3.1)*
fórmulas estructurales *(3.1)*
fórmulas semidesarrolladas *(3.1)*
grupos alquilo *(3.4)*
grupo funcional *(3.1)*
grupo metilo *(3.4)*
hidratos iónicos *(3.12)*
hidrocarburos *(3.3)*
ion *(3.5)*
ion monoatómico *(3.5)*
ion poliatómico *(3.5)*
iones halogenuro *(3.6)*
isómeros *(3.4)*
isómeros constitucionales *(3.4)*
macrominerales *(3.10)*
masa molar *(3.12)*
microminerales *(3.10)*
minerales de la dieta *(3.10)*
monosacáridos *(3.11)*
no electrólitos *(3.8)*
oxoaniones *(3.6)*
polisacáridos *(3.11)*
porcentaje por masa *(3.13)*
red cristalina *(3.7)*
unidad formular *(3.7)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-3.A. Un químico analiza tres compuestos e informa los datos siguientes de porcentaje por masa de los elementos Ex, Ey y Ez en cada compuesto.

Compuesto	% Ex	% Ey	% Ez
A	37.485	12.583	49.931
B	40.002	6.7142	53.284
C	40.685	5.1216	54.193

Suponga que acepta la idea de que los números de átomos de los elementos en los compuestos están en relaciones que son números enteros pequeños, y que el número de átomos que hay en una muestra de cualquier elemento es directamente proporcional a la masa de la muestra. ¿Qué puede usted saber acerca de las fórmulas empíricas de estos tres compuestos?

PC-3.B. La tabla siguiente muestra en cada fila horizontal una fórmula empírica de uno de los tres compuestos mencionados en PC-3.A.

Compuesto A	Compuesto B	Compuesto C
______	$ExEy_2Ez$	______
$Ex_6Ey_8Ez_3$	______	______
______	______	Ex_3Ey_2Ez
______	$Ex_9Ey_2Ez_6$	______
______	______	$ExEy_2Ez_3$
$Ex_3Ey_8Ez_3$	______	______

Con base únicamente en lo que se averiguó en ese problema, escriba la fórmula empírica de los otros dos compuestos en esa fila.

PC-3.C. (a) Suponga que ahora un químico determina que el cociente de las masas de números iguales de átomos de Ez y Ex es de 1.3320 g de Ez/1 g de Ex. Con esta información adicional, ¿qué podemos conocer ahora acerca de las fórmulas de los compuestos A, B y C de PC-3.A?

(b) Suponga que el químico en cuestión también determina que el cociente de las masas de números iguales de átomos de Ex y Ey es de 11.916 g de Ex/1 g de Ey. Determine el cociente de las masas de números iguales de átomos de Ez y Ey.

(c) Si se conocen los cocientes de masa de números iguales de átomos de Ex, Ey y Ez, ¿qué puede conocerse de las fórmulas de los tres compuestos A, B y C?

Preguntas de repaso

1. Un diccionario define la palabra "compuesto" como una "combinación de dos o más partes". ¿Cuáles son las "partes" en el caso de un compuesto químico? Identifique tres compuestos puros (o casi puros) con los que se haya topado hoy. ¿Qué diferencia hay entre un compuesto y una mezcla?
2. El químico galardonado con el premio Nobel, Roald Hoffmann, expresó que "Hoy la química es la ciencia de las moléculas y sus transformaciones". ¿Qué significa esta afirmación en el contexto de sus propias experiencias?
3. Para cada una de las fórmulas estructurales siguientes, escriba la fórmula molecular y la fórmula semidesarrollada.

```
        H  H         H                 H  H  O
        |  |        /                  |  |  ||
(a) H—C—C—C=C               (b) H—C—C—C—OH
        |  |  |     \                  |  |
        H  H  H      H                 H  H

        H  H  H  O
        |  |  |  ||
(c) H—N—C—C—C—OH
           |  |
           H  H
```

4. Dadas las fórmulas semidesarroladas siguientes, escriba las fórmulas estructurales y moleculares.
   (a) CH_3OH (b) $CH_3CH_2NH_2$ (c) $CH_3CH_2SCH_2CH_3$
5. Dé una fórmula molecular para cada uno de los ácidos orgánicos siguientes.

```
   H  O  O            O  H  H     H     O
   |  ||  ||          ||  |  |     |     ||
H—C—C—C—OH   HO—C—C—C——C——C—OH
   |                     |  |     |
   H                     H  C=O  OH
                            |
                            OH
```

(a) ácido pirúvico (b) ácido isocítrico

6. Dé una fórmula molecular para cada una de las moléculas siguientes.

```
     H  CH3                OH      CH3
     |  |                  |       |
  H—C—C—H              CH3CHCH2CHCH2CH3
     |  |
     H  |  O
H       |  ||
 \N—C—C—OH
 /   |
H    H
```

(a) valina

(b) 4-metil-2-hexanol

7. Dé el nombre de cada uno de los compuestos binarios de no metales siguientes:
   (a) NF_3 (c) BBr_3
   (b) HI (d) C_6H_{14}
8. Dé el nombre de cada uno de los compuestos binarios de no metales siguientes:
   (a) C_8H_{18} (c) OF_2
   (b) P_2S_3 (d) XeF_4
9. Dé la fórmula de cada uno de los compuestos de no metales siguientes:
   (a) Trióxido de azufre
   (b) Pentóxido de dinitrógeno
   (c) Pentacloruro de fósforo
   (d) Tetracloruro de silicio
   (e) Trióxido de diboro (llamado comúnmente óxido bórico)

Fórmulas moleculares y estructurales

10. Dé la fórmula de cada uno de los compuestos de no metales siguientes:
    (a) Trifluoruro de bromo (d) Pentadecano
    (b) Difluoruro de xenón (e) Hidracina
    (c) Tetrafluoruro de difósforo
11. Escriba fórmulas estructurales para los siguientes alcanos.
    (a) Butano (d) Octano
    (b) Nonano (e) Octadecano
    (c) Hexano
12. Escriba las fórmulas molecular, semidesarrollada y estructural de los alcoholes más simples derivados del butano y del pentano.
13. El octano es un alcano (Tabla 3.3). Para los fines de este problema, supondremos que la gasolina, que es una mezcla compleja de hidrocarburos, está representada por el octano. Si llena el tanque de su automóvil con 18 gal de gasolina, ¿cuántos gramos y cuántas libras de gasolina habrá cargado en el automóvil? La información que podría necesitar es (a) la densidad del octano, 0.692 g/cm^3; (b) el volumen de 1 gal en mililitros (3790 mL).
14. ¿Cuál de las fórmulas siguientes contiene más átomos de O, y cuál contiene más átomos de todo tipo: (a) sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$; o (b) glutatión, $C_{10}H_{17}N_3O_6S$ (el principal compuesto de bajo peso molecular que contiene azufre en las células vegetales o animales)?
15. Escriba la fórmula molecular de cada uno de los compuestos siguientes: (a) benceno, un hidrocarburo líquido que tiene seis átomos de carbono y seis átomos de hidrógeno por molécula; (b) vitamina C, que tiene seis átomos de carbono, ocho átomos de hidrógeno y seis átomos de oxígeno por molécula.
16. Escriba la fórmula de
    (a) Una molécula del compuesto orgánico heptano, que tiene siete átomos de carbono y 16 átomos de hidrógeno.
    (b) Una molécula de acrilonitilo, la base de las fibras Orlón y Acrilán, que tiene tres átomos de carbono, tres átomos de hidrógeno y un átomo de nitrógeno.
    (c) Una molécula de Fenclorac, un fármaco antiinflamatorio, que tiene 14 átomos de carbono, 16 átomos de hidrógeno, dos átomos de cloro y dos átomos de oxígeno.
17. Dé el número total de átomos de cada elemento que hay en una unidad formular de cada uno de los compuestos siguientes:
    (a) CaC_2O_4 (d) $Pt(NH_3)_2Cl_2$
    (b) $C_6H_5CHCH_2$ (e) $K_4Fe(CN)_6$
    (c) $(NH_4)_2SO_4$
18. Dé el número total de átomos de cada elemento que hay en cada una de las moléculas siguientes.
    (a) $CO_2(CO)_8$ (d) $C_{10}H_9NH_2Fe$
    (b) $HOOCCH_2CH_2COOH$ (e) $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$
    (c) $CH_3NH_2CH_2COOH$

Isómeros constitucionales

19. Dibuje estructuras condensadas de los cinco isómeros constitucionales del C_6H_{14}.

20. Dibuje la fórmula estructural y la fórmula condensada del 2,2-dimetilpropano. Explique por qué no existe un compuesto llamado 2,3-dimetilpropano.

Predicción de cargas de los iones

21. Para cada uno de los metales siguientes, escriba el símbolo químico del ion correspondiente (con carga).
(a) Litio
(b) Estroncio
(c) Aluminio
(d) Calcio
(e) Cinc

22. Para cada uno de los no metales siguientes, escriba el símbolo químico del ion correspondiente (con carga).
(a) Nitrógeno
(b) Azufre
(c) Cloro
(d) Yodo
(e) Fósforo

23. Prediga las cargas de los iones de un compuesto iónico formado por bario y bromo.

24. Prediga las cargas de los iones de los elementos siguientes:
(a) Magnesio (c) Hierro
(b) Cinc (d) Galio

25. Prediga las cargas de los iones de los elementos siguientes:
(a) Selenio (c) Níquel
(b) Flúor (d) Nitrógeno

26. El cobalto es un metal de transición, así que puede formar iones con por lo menos dos cargas distintas. Escriba las fórmulas de los compuestos que se forman entre iones cobalto y iones óxido.

27. Aunque no es un elemento de transición, el plomo también puede formar dos cationes: Pb^{2+} y Pb^{4+}. Escriba las fórmulas de los compuestos de estos iones con el ion cloruro.

28. ¿Cuáles de las siguientes son las fórmulas correctas de compuestos? En el caso de las incorrectas, dé la fórmula correcta.
(a) AlCl (c) Ga_2O_3
(b) NaF_2 (d) MgS

29. ¿Cuáles de las siguientes son las fórmulas correctas de compuestos? En el caso de las incorrectas, dé la fórmula correcta.
(a) Ca_2O (c) Fe_2O_5
(b) $SrCl_2$ (d) K_2O

Iones poliatómicos

30. Para cada uno de los compuestos siguientes, indique qué iones están presentes y cuántos hay en cada unidad formular:
(a) $Pb(NO_3)_2$ (b) $NiCO_3$ (c) $(NH_4)_3PO_4$
(d) K_2SO_4

31. Para cada uno de los compuestos siguientes, indique qué iones están presentes y cuántos hay en cada unidad formular:
(a) $Ca(CH_3CO_2)_2$ (b) $Co_2(SO_4)_3$ (c) $Al(OH)_3$
(d) $(NH_4)_2CO_3$

32. Determine las fórmulas químicas del sulfato de bario, el nitrato de magnesio y el acetato de sodio. Cada compuesto contiene un catión monoatómico y un anión poliatómico. ¿Qué nombres y cargas eléctricas tienen esos iones?

33. Escriba las fórmulas químicas de los siguientes compuestos:
(a) Nitrato de níquel(II) (b) Bicarbonato de sodio
(c) Hipoclorito de litio (d) Clorato de magnesio
(e) Sulfito de calcio

Compuestos iónicos

34. Determine cuáles de las sustancias siguientes son iónicas:
(a) CF_4 (d) SiO_2
(b) $SrBr_2$ (e) KCN
(c) $Co(NO_3)_3$ (f) SCl_2

35. ¿Cuáles de las siguientes sustancias son iónicas? Escriba la fórmula de cada una.
(a) Metano (d) Seleniuro de hidrógeno
(b) Pentóxido de dinitrógeno (e) Perclorato de sodio
(c) Sulfuro de amonio

36. Dé la fórmula de cada uno de los compuestos iónicos siguientes:
(a) Carbonato de amonio (c) Bromuro de cobre(II)
(b) Yoduro de calcio (d) Fosfato de aluminio

37. Dé la fórmula de cada uno de los compuestos iónicos siguientes:
(a) Hidrógeno carbonato de calcio
(b) Permanganato de potasio
(c) Perclorato de magnesio
(d) Hidrógeno fosfato de amonio

38. Nombre cada uno de los siguientes compuestos iónicos:
(a) K_2S (b) $NiSO_4$ (c) $(NH_4)_3PO_4$

39. Nombre cada uno de los siguientes compuestos iónicos:
(a) $Ca(CH_3CO_2)_2$ (b) $Co_2(SO_4)_3$ (c) $Al(OH)_3$

40. Nombre cada uno de los siguientes compuestos iónicos:
(a) KH_2PO_4 (b) $CuSO_4$ (c) $CrCl_6$

41. El óxido de magnesio sólido funde a 2800 °C. Esta propiedad, combinada con el hecho de que el óxido de magnesio no conduce la electricidad, lo convierte en un aislante térmico ideal para los alambres eléctricos de hornos y tostadores. En contraste, el NaCl sólido funde a la temperatura relativamente baja de 801 °C. ¿Qué fórmula tiene el óxido de magnesio? Sugiera una razón por la que tiene un punto de fusión mucho más alto que el del NaCl.

42. Suponga que tiene una botella sin etiqueta que contiene un polvo blanco cristalino. El polvo funde a 310 °C. Alguien le dice que la sustancia puede ser NH_3, NO_2 o $NaNO_3$. ¿Cuál cree que sea y por qué?

Electrólitos

43. ¿Qué es un electrólito? ¿Cómo podemos distinguir entre un electrólito débil y uno fuerte? Dé un ejemplo de cada uno.

44. Explique cómo podría predecir que el $Ni(NO_3)_2$ es soluble en agua pero el $NiCO_3$ no es soluble en agua.

45. Prediga si cada uno de los compuestos siguientes es soluble en agua o no. Indique cuáles iones están presentes en el caso de los compuestos solubles en agua.
(a) $Fe(ClO_4)_2$ (b) Na_2SO_4 (c) KBr (d) Na_2CO_3

46. Prediga si cada uno de los compuestos siguientes es soluble en agua o no. Indique cuáles iones están presentes en el caso de los compuestos solubles en agua.
(a) Hidrógeno fosfato de potasio (b) Hipoclorito de sodio
(c) Cloruro de magnesio (d) Hidróxido de calcio
(e) Bromuro de aluminio

Tabla periódica biológica

47. Haga una lista de los diez elementos más abundantes que son indispensables para el cuerpo humano.
48. ¿Qué tipo de compuestos contienen la mayor parte del oxígeno que se encuentra en el cuerpo humano?
49. ¿Cómo se encuentran los metales en el organismo: como átomos o como iones? Cite dos usos de los metales en el cuerpo humano.
50. ¿Qué diferencia hay entre los macrominerales y los microminerales?
51. ¿Qué minerales son indispensables en concentraciones bajas pero son tóxicos en concentraciones más altas?

Carbohidratos y grasas

52. Nombre el monosacárido que suele encontrarse en la fruta fresca. ¿Qué fórmula estructural tiene este azúcar?
53. ¿Por qué se llama triglicéridos a las grasas y aceites?

Moles de compuestos

54. Llene la tabla para un mol de metanol, CH_3OH:

	CH_3OH	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno
Núm. de moles	______	______	______	______
Núm. de moléculas o átomos	______	______	______	______
Masa molar	______	______	______	______

55. Llene la tabla para un mol de glucosa, $C_6H_{12}O_6$:

	$C_6H_{12}O_6$	Carbono	Hidrógeno	Oxígeno
Núm. de moles	______	______	______	______
Núm. de moléculas o átomos	______	______	______	______
Masa molar	______	______	______	______

56. Calcule la masa molar de cada uno de los compuestos siguientes:
(a) Fe_2O_3, óxido de hierro(III)
(b) BF_3, trifluoruro de boro
(c) N_2O, óxido de dinitrógeno (gas de la risa)
(d) $MnCl_2{\cdot}4\ H_2O$, cloruro de manganeso(II) tetrahidratado
(e) $C_6H_8O_6$, ácido ascórbico

57. Calcule la masa molar de cada uno de los compuestos siguientes:
(a) $B_{10}H_{14}$, un hidruro de boro que llegó a considerarse como combustible para cohetes
(b) $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$, TNT, un explosivo
(c) $PtCl_2(NH_3)_2$, un agente de quimioterapia anticáncer llamado cisplatino
(d) $CH_3(CH_2)_3SH$, un compuesto que tiene un olor semejante al del zorrillo
(e) $C_{20}H_{24}N_2O_2$, quinina, empleada como fármaco contra la malaria

58. ¿Cuántos moles están representados por 1.00 g de cada uno de los siguientes compuestos?
(a) CH_3OH, metanol
(b) Cl_2CO, fosgeno, un gas venenoso
(c) NH_4NO_3, nitrato de amonio
(d) $MgSO_4{\cdot}7\ H_2O$, sulfato de magnesio heptahidratado (sal de Epsom)
(e) $AgCH_3CO_2$, acetato de plata

59. Suponga que tiene 0.250g de cada uno de los compuestos siguientes. ¿Cuántos moles de cada uno están representados?
(a) $C_7H_5NO_3S$, sacarina, un edulcorante artificial
(b) $C_{13}H_{20}N_2O_2$, procaína, un analgésico empleado por los dentistas
(c) $C_{20}H_{14}O_4$, fenolftaleína, un colorante

60. Una tableta de Alka-Seltzer contiene 324 mg de aspirina ($C_9H_8O_4$), 1904 mg de $NaHCO_3$ y 1000 mg de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$). (Los últimos dos compuestos reaccionan entre sí para producir la "efervescencia", burbujas de CO_2, cuando la tableta se coloca en agua.)
(a) Calcule el número de moles de cada sustancia que contiene la tableta.
(b) Si toma una tableta, ¿cuántas moléculas de aspirina está consumiendo?

61. El uso de CFC (clorofluorocarbonos) se está restringiendo porque hay pruebas convincentes de que causan daños ambientales. Si una lata de aerosol contiene 250 g de uno de esos compuestos, CCl_2F_2, ¿cuántas moléculas de este CFC está liberando al entorno si vacía la lata?

62. El trióxido de azufre, SO_3, se prepara en cantidades enormes combinando oxígeno y dióxido de azufre, SO_2. El trióxido normalmente no se aísla, sino que se convierte en ácido sulfúrico. Si tiene 1.00 lb (454 g) de trióxido de azufre, ¿cuántos moles representa esto? ¿Cuántas moléculas? ¿Cuántos átomos de azufre? ¿Cuántos átomos de oxígeno?

63. Los CFC (clorofluorocarbonos) están implicados en la reducción del ozono de la estratosfera. Un sustituto de CFC es el CF_3CH_2F. Si tiene 25.5 g de este compuesto, ¿cuántos moles representa? ¿Cuántos átomos de flúor están contenidos en 25.5 g del compuesto?

Composición porcentual

64. Calcule la masa molar de cada uno de estos compuestos y el porcentaje por peso de cada elemento
    (a) PbS, sulfuro de plomo(II), galena
    (b) C_2H_6, etano, un hidrocarburo que se usa como combustible
    (c) CH_3CO_2H, ácido acético, un importante ingrediente del vinagre
    (d) NH_4NO_3, nitrato de amonio, un fertilizante
65. Calcule la masa molar de cada uno de estos compuestos y el porcentaje por peso de cada elemento.
    (a) $MgCO_3$, carbonato de magnesio
    (b) C_6H_5OH, fenol, un compuesto orgánico que se usa en algunos limpiadores
    (c) $C_2H_3O_5N$, nitrato de peroxiacetilo, un compuesto desagradable del esmog fotoquímico
    (d) $C_4H_{10}O_3NPS$, acefato, un insecticida
66. Cierto metal, M, forma dos óxidos, M_2O y MO. Si el porcentaje por peso de M en M_2O es del 73.4%, ¿qué porcentaje por peso tiene en MO?
67. El compuesto que contie cobre $Cu(NH_3)_4SO_4{\cdot}H_2O$ es un hermoso sólido azul. Calcule la masa molar del compuesto y el porcentaje por masa de cada elemento.
68. Los químicos a menudo expresan la composición de los compuestos en términos del porcentaje de un elemento dado que está presente. Busque algún producto alimenticio que dé la composición en términos de porcentajes. ¿Qué datos se dan? ¿Se da el porcentaje por peso de un elemento o de un compuesto?
69. Si la etiqueta de un producto alimenticio muestra la composición porcentual de cierto compuesto como 14.5%, ¿qué indica eso acerca del compuesto en términos del alimento?

Fórmulas empíricas moleculares

70. ¿Qué diferencia hay entre una fórmula empírica y una fórmula molecular? Use el compuesto etano, C_2H_6, para ilustrar su respuesta.
71. La fórmula empírica del ácido maleico es CHO. Su masa molar es de 116.1 g/mol. ¿Qué fórmula molecular tiene?
72. Un reactivo muy conocido en química analítica, dimetilglioxima, tiene la fórmula empírica C_2H_4NO. Si su masa molar es de 116.1 g/mol, ¿qué fórmula molecular tiene el compuesto?
73. El acetileno es un gas incoloro que se usa como combustible en los sopletes para soldar, entre otras cosas. Contiene 92.26% de C y 7.74% de H. Su masa molar es de 26.02 g/mol. Calcule las fórmulas empírica y molecular.
74. Hay una numerosa familia de compuestos de boro e hidrógeno que se denominan hidruros de boro. Todos tienen la fórmula B_xH_y y casi todos reaccionan con el aire y arden o hacen explosión. Un miembro de esta familia contiene 88.5% de B; el resto es hidrógeno. ¿Cuál de las siguientes es su fórmula empírica: BH_3, B_2H_5, B_5H_7, B_5H_{11} o BH_2?
75. El nitrógeno y el oxígeno forman una serie de por lo menos siete óxidos cuya fórmula general es N_xO_y. Uno de ellos es un sólido azul que se disgrega o "disocia" de forma reversible en la fase gaseosa. Este compuesto contiene 36.84% de N. ¿Qué fórmula empírica tiene este óxido?
76. El cumeno es un hidrocarburo, un compuesto formado exclusivamente por C y H. Tiene 89.94% de carbono, y su masa molar es de 120.2 g/mol. Dé las fórmulas empírica y molecular del cumeno.
77. El ácido acético es el ingrediente importante del vinagre. Se compone de carbono (40.0%), hidrógeno (6.71%) y oxígeno (53.29%). Su masa molar es de 60.0 g/mol. Determine las fórmulas empírica y molecular del ácido.
78. Un análisis de la nicotina, un compuesto venenoso que se encuentra en las hojas del tabaco, indica que tiene 74.0% de C, 8.65% de H y 17.35% de N. Su masa molar es de 162 g/mol. Dé las fórmulas empírica y molecular de la nicotina.
79. El cacodilo, un compuesto que contiene arsénico, se mencionó en un informe del químico alemán Bunsen en 1842. La sustancia tiene un olor parecido al ajo que resulta casi intolerable. Su masa molar es de 210 g/mol, y tiene 22.88% de C, 5.76% de H y 71.36% de As. Determine sus fórmulas empírica y molecular.
80. La acción de ciertas bacterias sobre la carne y el pescado produce un compuesto venenoso llamado cadaverina. Como su nombre y su origen implican, ¡apesta! Contiene 58.77% de C, 13.81% de H y 27.47% de N. Su masa molar es de 102.2 g/mol. Determine la fórmula molecular de la cadaverina.
81. Si la sal de Epsom, $MgSO_4{\cdot}xH_2O$, se calienta a 250 °C, se pierde toda el agua de hidratación. Después de calentarse una muestra de 1.687 g del hidrato, quedan 0.824 g de $MgSO_4$. ¿Cuántas moléculas de agua hay en cada unidad formular de $MgSO_4$?
82. El alumbre que se usa para cocinar es sulfato de potasio y aluminio hidratado, $KAl(SO_4)_2{\cdot}xH_2O$. Para averiguar el valor de x, podemos calentar una muestra del compuesto para expulsar toda el agua y dejar sólo $KAl(SO_4)_2$. Suponga que calienta 4.74 g del compuesto hidratado y que pierde 2.16 g de agua. ¿Cuánto vale x?

Preguntas generales

83. Dibuje un diagrama que muestre la red cristalina del cloruro de sodio (NaCl). Muestre claramente por qué ese cristal puede hendirse fácilmente golpeando una navaja debidamente alineada a lo largo del cristal. Describa con palabras por qué el hendimiento ocurre de la forma en que lo hace.
84. Dé la fórmula molecular de cada una de las moléculas siguientes.

CH_3 — C; NO_2—C, C—NO_2; C, C; C — NO_2

trinitrotolueno, TNT

```
       H   NH2
       |   |
  HO—C—C—H
       |   |
       H   C=O
           |
           OH
```

serina, un aminoácido indispensable

85. Calcule la masa de una molécula de nitrógeno. Ahora suponga que alguien decide que el número de Avogadro debe tener un valor más sencillo, digamos 1.000×10^{20}. ¿Qué masa tiene ahora una molécula de nitrógeno?

86. ¿Cuáles de los siguientes pares de elementos probablemente formarán compuestos iónicos? Escriba fórmulas apropiadas para los compuestos que espera que se formen, y dé el nombre de cada uno.
(a) Cloro y bromo
(b) Litio y teluro
(c) Sodio y argón
(d) Magnesio y flúor
(e) Nitrógeno y bromo
(f) Indio y azufre
(g) Selenio y bromo

87. Nombre cada uno de los compuestos siguientes y diga cuáles probablemente son iónicos:
(a) $ClBr_3$
(b) NCl_3
(c) $CaSO_4$
(d) C_7H_{16}
(e) XeF_4
(f) OF_2
(g) NaI
(h) Al_2S_3
(i) PCl_5
(j) K_3PO_4

88. Escriba la fórmula de cada uno de los compuestos siguientes y diga cuáles probablemente son iónicos:
(a) Hipoclorito de sodio
(b) Perclorato de aluminio
(c) Permanganato de potasio
(d) Dihidrógeno fosfato de potasio
(e) Trifluoruro de cloro
(f) Tribromuro de boro
(g) Acetato de calcio
(h) Sulfito de sodio
(i) Tetracloruro de diazufre
(j) Trifluoruro de fósforo

89. Los metales preciosos como el oro y el platino se venden en unidades de "onzas troy", donde una onza troy equivale a 31.1 g. Si tiene un bloque de platino con una masa de 15.0 onzas troy, ¿cuántos moles del metal tiene? ¿Qué tamaño tiene el bloque en centímetros cúbicos? (La densidad del platino es de 21.45 g/cm^3 a 20 °C.)

90. El "dilitio" es el combustible de la *Nave Estelar Enterprise*. Sin embargo, dado que su densidad es muy baja, se necesita un espacio grande para almacenar una masa grande. Como estimado del volumen requerido, usaremos el elemento litio. Si quiere tener 256 mol para un viaje interplanterario, qué volumen deberá tener el trozo de litio? Si el trozo de litio es un cubo, ¿cuánto mide una arista del cubo? (La densidad del litio es de 0.534 g/cm^3 a 20 °C.)

91. Hace poco se aisló el hipofluorito de fluorocarbonilo, y un análisis reveló que tiene 14.6% de C, 39.0% de O y 46.3% de F. Si la masa molar del compuesto es de 82 g/mol, determine las fórmulas empírica y molecular del compuesto.

92. El azuleno, un hermoso hidrocarburo azul, tiene 93.71% de C y una masa molar de 128.16 g/mol. Escriba las fórmulas empírica y molecular del azuleno.

93. Una importante compañía petrolera ha utilizado un aditivo llamado MMT para elevar el índice de octano de la gasolina. ¿Qué fórmula empírica tiene el MMT si contiene 49.5% de C, 3.2% de H, 22.0% de O y 25.2% de Mn?

94. La reacción directa del yodo (I_2) y el cloro (Cl_2) produce un cloruro de yodo, I_xCl_y, que es un sólido amarillo brillante. Si gastamos 0.678 g de yodo y producimos 1.246 g de I_xCl_y, ¿qué fórmula empírica tiene el compuesto? Un experimento posterior muestra que la masa molar del I_xCl_y es de 467 g/mol. ¿Qué fórmula molecular tiene el compuesto?

95. Pepto-Bismol, que ayuda a aliviar las molestias estomacales, contiene 300 mg de subsalicilato de bismuto, $C_7H_5BiO_4$, por tableta. Si toma dos tabletas para calmar su estómago, ¿cuántos moles del "ingrediente activo" estará tomando? ¿Cuántos gramos de Bi estará consumiendo en dos tabletas?

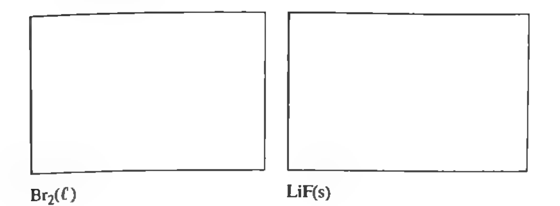
96. La pirita de hierro, a menudo llamada "oro de los tontos", tiene la fórmula FeS_2. Si pudiera convertir 15.8 kg de pirita de hierro en hierro metálico y eliminar el azufre, ¿cuántos kilogramos del metal podría obtener?

Pirita de hierro, u oro de los tontos. *(C D. Winters)*

97. La ilmenita es un mineral que es un óxido de hierro y titanio, $FeTiO_3$. Si una mena que contiene ilmenita tiene 6.75% de titanio, ¿qué masa (en gramos) de ilmenita hay en 1.00 tonelada métrica (exactamente 1000 kg) de la mena?

98. La estibinita, Sb_2S_3, es un mineral de color gris oscuro del cual se obtiene antimonio metálico. Si tiene una libra de una mena que contiene 10.6% de antimonio, ¿qué masa de Sb_2S_3 (en gramos) hay en la mena?

99. Dibuje en los rectángulos siguientes diagramas que indiquen el acomodo de las partículas de cada sustancia en nanoescala. Considere que cada rectángulo contiene una porción extremadamente pequeña de cada sustancia. Cada dibujo deberá contener al menos 16 partículas, y no tiene que ser tridimensional.



100. Un trozo de lámina de níquel, con un espesor de 0.550 mm y un área de 1.25 cm^2, se hizo reaccionar con flúor, F_2, para dar un fluoruro de níquel. (a) ¿Cuántos moles de níquel se gastaron? (b) Si se aíslan 1.261 g del fluoruro de níquel, ¿qué fórmula tiene? (c) ¿Cómo se llama el producto? (La densidad del níquel es de 8.908 g/cm^3.)

101. El uranio se usa como combustible, primordialmente en forma de óxido de uranio(IV), en las plantas de energía nuclear. En esta pregunta se consideran aspectos de la química del uranio.

(a) Una muestra pequeña de uranio metálico (0.169 g) se calienta a 800-900 °C en aire para dar 0.199 g de un óxido color verde oscuro, U_xO_y. ¿Cuántos moles de uranio metálico se gastaron? ¿Qué fórmula empírica tiene el óxido U_xO_y? ¿Cómo se llama el óxido? ¿Cuántos moles de U_xO_y se obtuvieron?

(b) El óxido U_xO_y se obtiene si se calienta $UO_2(NO_3)\cdot nH_2O$ a temperaturas mayores que 800 °C en aire. Por otra parte, si se le calienta suavemente, sólo se pierde el agua de hidratación. Si tiene 0.865 g de $UO_2(NO_3)\cdot nH_2O$ y obtiene 0.679 g de $UO_2(NO_3)$ al calentarlo, ¿cuántas moléculas de agua de hidratación había en cada unidad formular del compuesto original?

102. Dibuje diagramas en nanoescala de cada una de las situaciones siguientes. Represente los átomos o iones monoatómicos como círculos; represente las moléculas o iones poliatómicos como círculos que se traslapan correspondientes a los átomos que constituyen la molécula o el ion; y distinga entre las diferentes clases de átomos rotulando o coloreando los círculos. En cada caso, dibuje representaciones de al menos cinco partículas en nanoescala. Sus diagramas pueden ser bidimensionales.

(a) Un cristal de cloruro de sodio sólido
(b) El cloruro de sodio de la parte (a) después de fundirse
(c) Una muestra de óxido de aluminio, Al_2O_3, fundido

103. Dibuje diagramas en nanoescala de cada una de las situaciones siguientes. Represente los átomos o iones monoatómicos como círculos; represente las moléculas o iones poliatómicos como círculos que se traslapan correspondientes a los átomos que constituyen la molécula o el ion; y distinga entre las diferentes clases de átomos rotulando o coloreando los círculos. En cada caso, dibuje representaciones de al menos cinco partículas en nanoescala. Sus diagramas pueden ser bidimensionales.

(a) Una muestra de nitrato de litio, $LiNO_3$, sólido
(b) Una muestra de nitrato de litio fundido
(c) La misma muestra de nitrato de litio después de que se han sumergido electrodos en ella y se ha aplicado una corriente directa a los electrodos
(d) Una muestra de nitrato de litio sólido en contacto con una solución de nitrato de litio en agua

104. Suponga que cada uno de los iones que se enumeran a continuación está en solución acuosa (en agua). Dibuje una imagen submicroscópica del ion y de las moléculas de agua en sus inmediaciones.

(a) Cl^- (c) Mg^{2+}
(b) K^+

Aplicación de conceptos

105. Cuando se le pidió que dibujara todos los posibles isómeros constitucionales de C_3H_8O, un estudiante dibujó las estructuras que se muestran. El profesor del estudiante le dijo que algunas de las estructuras eran idénticas. ¿Cuántos isómeros verdaderos hay? ¿Cuáles estructuras son idénticas?

$CH_3—CH_2—CH_2—OH$ $CH_3—CH_2—O—CH_3$

$CH_3—O—CH_2CH_3$ $HO—CH_2—CH_2—CH_3$ (con el último CH_3 unido hacia abajo)

$CH_3—CH(OH)—CH_3$ $HO—CH(CH_3)—CH_3$

106. Un estudiante nombró incorrectamente la estructura que sigue como 2,4,4-trimetilbutano. ¿Cuál es el nombre correcto?

$CH_3—C(CH_3)(H)—CH_2—CH(CH_3)—CH_3$

107. A muchos estudiantes les cuesta trabajo captar la idea de que "los metales forman iones positivos al perder electrones", porque un signo positivo indica una ganancia y un signo negativo indica una pérdida. ¿Cómo explicaría esta contradicción a un compañero?

108. La fórmula del nitrato de talio es $TlNO_3$. Con base en esta información, ¿qué fórmulas tendrían el carbonato de talio y el sulfato de talio?

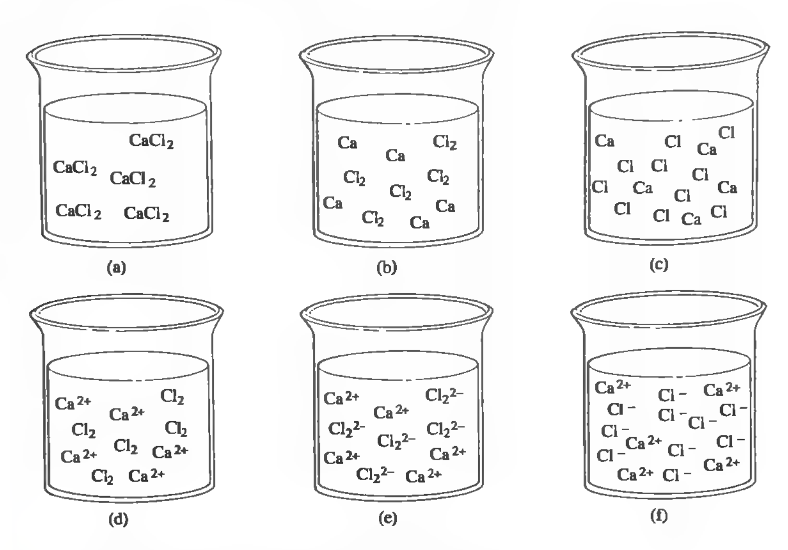
109. El nombre que se da con cada una de las fórmulas siguientes es incorrecto. Dé los nombres correctos.

(a) CaF_2, difluoruro de calcio
(b) CuO, óxido cúprico
(c) $NaNO_3$, nitróxido de sodio
(d) NI_3, yoduro de nitrógeno (o triyoduro o yoduro de nitrógeno(III))
(e) $FeCl_3$, cloruro de hierro(I)
(f) Li_2SO_4, sulfato de dilitio (o sulfato de litio)

110. Con base en las pautas para nombrar los oxianiones de una serie, ¿qué nombres asignaría a los siguientes?

(a) BrO_4^-, BrO_3^- BrO_2^-, BrO^-
(b) SeO_4^{2-}, SeO_3^{2-}

111. ¿Cuál ilustración es la que mejor representa $CaCl_2$ disuelto en agua?



112. ¿Qué muestra tiene mayor cantidad de NH_3: 6.022×10^{24} moléculas de NH_3, 0.1 mol de NH_3 o 17.03 g de NH_3?

113. Una molécula de un compuesto desconocido tiene una masa de 7.308×10^{-23} g, y 23% de esa masa se debe al carbono, siendo el resto oxígeno. ¿De qué compuesto se trata?

CAPÍTULO

4 Reacciones químicas

La arena de esta playa contiene los dos elementos que más abundan en la corteza terrestre: silicio y oxígeno. • ¿Cómo se obtiene silicio puro a partir de arena? El problema sinóptico del final del capítulo identifica reacciones químicas que se usan para extraer y purificar el silicio. ***(Fotografía por Bob Krist para la Puerto Rico Tourism Co.)***

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre, donde siempre se le encuentra combinado en una amplia variedad de compuestos. El silicio elemental que se usa en los chips de computadora se debe extraer primero de sus principales fuentes naturales —cuarzo y arena (SiO_2)— y luego purificarse en alto grado.

Un aspecto muy importante de la química es entender cómo reaccionan compuestos como el SiO_2 y qué productos se forman. Un compuesto químico puede consistir en moléculas o iones con cargas opuestas, y las propiedades del compuesto se pueden interpretar en términos del comportamiento de esas moléculas o de esos iones. Las propiedades *químicas* de un compuesto son las transformaciones que las moléculas o los iones pueden sufrir cuando la sustancia reacciona. Un interés central de la química es encontrar las respuestas a las siguientes preguntas: cuando dos compuestos se mezclan, ¿ocurrirá una reacción química? Si una reacción química es posible ¿qué productos se obtienen?

Para entender las reacciones químicas el primer paso es poder escribir ecuaciones químicas balanceadas: ecuaciones que sean congruentes con la ley de conservación de la materia y la existencia de los átomos. Este capítulo inicia con una explicación de la forma de escribir ecuaciones químicas balanceadas.

Muchas de las numerosísimas reacciones químicas conocidas se pueden asignar a unas cuantas categorías generales: reacciones de combinación, descomposición, desplazamiento, intercambio (que incluye precipitación, ácido-base y formación de gases) y oxidación-reducción. Presentaremos estas clases de reacciones en este capítulo. La capacidad para reconocer cuándo podría ocurrir un tipo dado de reacción permitirá al lector predecir los tipos de compuestos que pueden producirse. En los capítulos 5, 6 y 7 extenderemos nuestra consideración de las reacciones químicas a las cantidades de reactivos y productos, y a la energía asociada a las reacciones.

4.1 ECUACIONES QUÍMICAS

La llama de una vela puede influir en un estado de ánimo además de alumbrar. La llama es además el resultado de una reacción química, un proceso en el que reactivos se convierten en productos (⟸ *pág. 16*). Los reactivos y productos pueden ser elementos, compuestos, o ambos. En forma de ecuación escribimos

$$\text{Reactivos(s)} \longrightarrow \text{Producto(s)}$$

donde la flecha significa "forma" o "da".

Los hidrocarburos de la cera en combustión producen la llama de una vela. *(C.D. Winters)*

En una vela que arde, los reactivos son los hidrocarburos de la cera y el oxígeno del aire. Las reacciones en las que un elemento o un compuesto arde en el aire u oxígeno se llaman **reacciones de combustión** (Sección 4.2). Los productos de la combustión *completa* de hidrocarburos (⟸ ***pág. 84***) siempre son dióxido de carbono y agua.

$$C_{25}H_{52}(s) + 38\ O_2(g) \longrightarrow 25\ CO_2(g) + 26\ H_2O\ (\ell)$$

un hidrocarburo de la cera de vela	oxígeno diatómico	dióxido de carbono	agua

Esta **ecuación química balanceada** indica las cantidades relativas de los reactivos y los productos, de modo que el número de átomos de cada elemento en los reactivos sea igual al número de átomos de cada elemento en los productos. En la sección que sigue veremos cómo escribir ecuaciones balanceadas.

Por lo regular también se indican en una ecuación química los estados físicos de los reactivos y productos mediante uno de los siguientes símbolos después de cada reactivo y producto: (s) para sólido, (g) para gas y (ℓ) para líquido. Se usa el sím-

Retrato de un científico • *Antoine Laurent Lavoisier (1743–1794)*

El lunes 7 de agosto de 1774 el inglés Joseph Priestley (1733-1804) se convirtió en la primera persona que aisló el oxígeno. Calentó óxido de mercurio(II) sólido, HgO, para hacer que el óxido se descompusiera en mercurio y oxígeno.

$$2\ HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\ Hg(\ell) + O_2(g)$$

Priestley no se percató de inmediato de la importancia de su descubrimiento, pero lo mencionó al químico francés Lavoisier en octubre de 1774. Una de las contribuciones de Lavoisier a la ciencia fue su reconocimiento de la importancia de realizar mediciones exactas y experimentos científicos cuidadosamente planeados, por lo que aplicó esos métodos al estudio del oxígeno. Sus trabajos lo llevaron a deducir que el gas de Priestley estaba presente en todos los ácidos y por ello lo llamó "oxígeno", de dos vocablos griegos que significan "formar un ácido". Además, Lavoisier observó que el calor producido por un cobayo al exhalar una cantidad dada de dióxido de carbono, es similar a la cantidad de calor que se produce al quemar carbono para producir la misma cantidad de dióxido de carbono. A partir de éste y otros experimentos, dedujo que "la respiración es una combustión, ciertamente lenta, pero por lo demás perfectamente similar a la del carbón". Aunque Lavoisier no entendió los detalles del proceso, éste fue un importante paso en el desarrollo de la bioquímica.

Lavoisier también introdujo las bases para nombrar las sustancias químicas, principios que todavía se usan. Además, escribió un libro de texto en el que aplicó por primera vez el principio de la conservación de la materia a la química y usó la idea para escribir las primeras versiones de las ecuaciones químicas.

Como Lavoisier era un aristócrata, fue blanco de sospechas durante el Reino del Terror de la Revolución Francesa. Había invertido dinero en la Ferme Générale, la odiada organización recolectora de impuestos de la Francia del siglo XVIII. El tabaco era un producto monopolizado por la Ferme Générale, y era práctica común defraudar al comprador añadiendo agua al tabaco, costumbre a la cual se oponía Lavoisier. No obstante, a causa de su participación en la Ferme, su carrera fue truncada por la guillotina el 8 de mayo de 1794, bajo la acusación de "añadir agua al tabaco del pueblo".

Si desea un relato fascinante de la vida de Lavoisier y de su amistad con Benjamín Franklin, vea "The Passion of Antoine Lavoisier" en *Bully for Brontosaurus*, de Stephen Jay Gould (Norton, 1991).

Antoine Lavoisier y su esposa, pintados en 1788 por Jacques-Louise David.
(Library of Congress)

bolo (ac) para representar una sustancia disuelta en agua, una **solución acuosa,** como ilustra la ecuación de la reacción del cinc metálico con ácido clorhídrico, que es una solución acuosa de cloruro de hidrógeno. Cuando se mezclan cinc y ácido clorhídrico, reaccionan para producir hidrógeno gaseoso y una solución acuosa de cloruro de cinc, un compuesto iónico soluble (⇐ *pág. 104*).

$$\underbrace{Zn(s) + 2\ HCl\ (ac)}_{\text{reactivos}} \longrightarrow \underbrace{H_2(g) + ZnCl_2(ac)}_{\text{productos}}$$

En el siglo XVIII el gran científico francés Antoine Lavoisier introdujo la ley de conservación de la materia, que posteriormente se incorporó en la teoría atómica de Dalton (⇐ *pág. 28*). Lavoisier demostró que *en las reacciones químicas la materia no se crea ni se destruye*. Por tanto, *si usamos 5 g de reactivos, éstos formarán 5 g de productos si la reacción es completa; y si usamos 500 mg de reactivos, éstos formarán 500 mg de productos; etc.* En combinación con la teoría atómica de Dalton, esto también implica que si hay 1000 átomos de un elemento dado en los reactivos, esos 1000 átomos deberán aparecer en los productos.

En una reacción química deben contabilizarse *todos* los átomos.

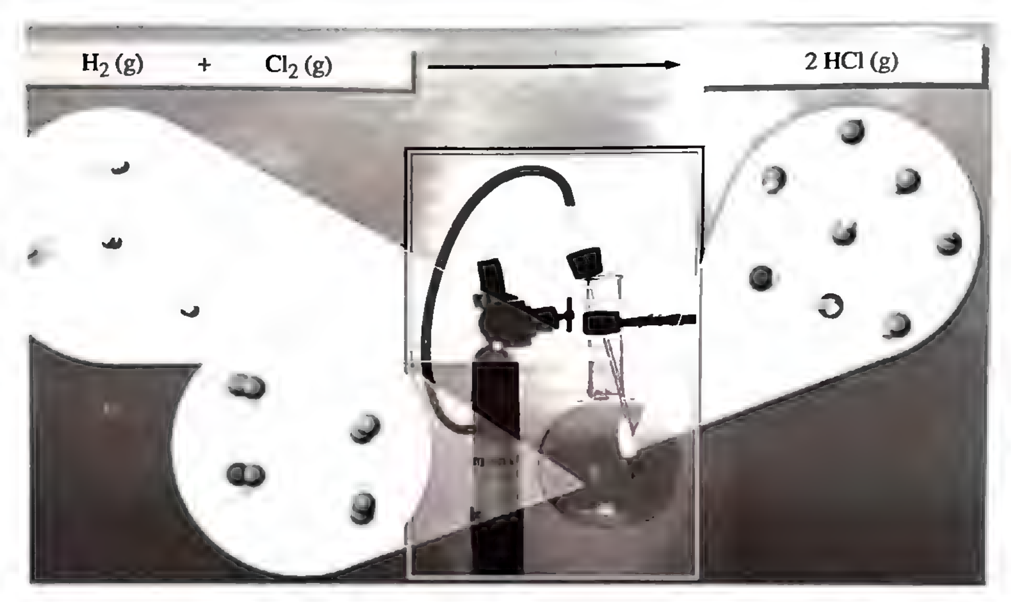


Figura 4.1 El hidrógeno (H_2) y el cloro (Cl_2) reaccionan para formar cloruro de hidrógeno (HCl). Se forman dos moléculas de HCl cuando una molécula de H_2 reacciona con una de Cl_2. Esta proporción se mantiene cuando la reacción se lleva a cabo en una escala mayor. *(C D. Winters)*

Consideremos, por ejemplo, la reacción entre el hidrógeno y el cloro gaseosos para producir cloruro de hidrógeno gaseoso:

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$$

Aplicada a esta reacción, la conservación de la materia implica que una molécula diatómica de H_2 (dos átomos de hidrógeno) y una molécula diatómica de Cl_2 (dos átomos de cloro) deben producir *dos* moléculas de HCl. Los números que se anteponen a las fórmulas —los **coeficientes**— de la ecuación balanceada sirven para indicar cómo se conserva la materia. La notación 2 HCl indica que se forman dos moléculas de HCl, cada una de las cuales contiene un átomo de hidrógeno y uno de cloro. Observe cómo *en una ecuación el símbolo de un elemento o la fórmula de un compuesto se multiplica en su totalidad por el coeficiente que lo precede.* La igualdad del número de átomos de cada tipo en los reactivos y en los productos es lo que hace que la ecuación esté "balanceada".

La ecuación balanceada de la reacción de hidrógeno con cloro también implica que seis moléculas de H_2, por ejemplo, reaccionan con seis moléculas de Cl_2 para dar 12 moléculas de HCl (Figura 4.1). Si seguimos aumentando la escala de la reacción, llegamos al punto en el que 6.022×10^{23} moléculas de H_2 (un mol de H_2; $2 \times 6.022 \times 10^{23}$ átomos de H) reaccionan con 6.022×10^{23} moléculas de Cl_2 (un mol de Cl_2; $2 \times 6.022 \times 10^{23}$ átomos de Cl) para producir $2 \times 6.022 \times 10^{23}$ moléculas de HCl (dos moles de HCl). Como lo exige la conservación de la materia, el número total de átomos en los reactivos es 2.408×10^{24} ($4 \times 6.022 \times 10^{23} = 2.408 \times 10^{24}$),

el mismo número de átomos que hay en el producto. Hay 4 mol de átomos de reactivos (2 mol del H_2 y 2 mol del Cl_2) y 4 mol de átomos de producto (2 mol de cada mol de HCl).

Recuerde que hay 6.022×10^{23} átomos en un mol de cualquier elemento (← **pág. 55**) o 6.022×10^{23} moleculos (← **pág. 112**) en un mol de cualquier compuesto molecular.

Con los átomos balanceados, las masas representadas por la ecuación también están balanceadas. Las masas molares muestran que 1.000 mol de H_2 corresponde a 2.016 g de H_2, y que 1.000 mol de Cl_2 corresponde a 70.90 g de Cl_2, así que la masa total de los reactivos debe ser 2.016 g + 70.90 g = 72.92 g.

La conservación de la materia exige que el resultado de la reacción sea la misma masa, 72.92 g de HCl. Desde luego, la ecuación balanceada muestra que así es.

$$2.000 \text{ mol de HCl} \times \frac{36.458 \text{ g de HCl}}{1 \text{ mol de HCl}} = 72.92 \text{ g de HCl}$$

Figura 4.2 **Hierro en polvo arde en aire para formar los óxidos de hierro FeO y Fe_2O_3.** La flama y la energía liberadas durante la reacción calientan las partículas hasta la incandescencia. *(C.D. Winters)*

La relación entre las masas de reactivos y productos químicos se llama **estequiometría,** y los coeficientes (los números que multiplican) de una ecuación balanceada son los **coeficientes estequiométricos.** El capítulo 5 se dedica a la estequiometría de las reacciones químicas.

Ejercicio 4.1 **Coeficientes estequiométricos**

El calentamiento de hierro metálico en oxígeno forma óxido de hierro(III), Fe_2O_3 (Figura 4.2).

$$4\ Fe(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s)$$

(a) Si en esta reacción se forman 2.50 g de Fe_2O_3, calcula la masa máxima *total* de hierro metálico y oxígeno que reaccionó.
(b) Identifique los coeficientes estequiométricos en esta ecuación.
(c) Si reaccionaron 10.000 átomos de O, ¿cuántos átomos de Fe se requirieron para reaccionar con esa cantidad de oxígeno?

4.2 BALANCEO DE ECUACIONES QUÍMICAS

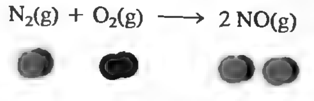
Balancear una ecuación química implica usar coeficientes de modo que el mismo número de átomos de cada elemento aparezca en cada miembro de la ecuación. Comenzaremos con una de las clases generales de reacciones, la combinación de reactivos para dar un solo producto, a fin de ilustrar la forma de balancear ecuaciones químicas siguiendo un proceso que en buena medida es de prueba y error.

Las reacciones de combinación, en las que dos o más reactivos se combinan para formar un solo producto, son uno de los cuatro tipos principales de reacciones químicas, como se explica en la sección 4.3.

Muchos metales y no metales reaccionan directamente con oxígeno para formar **óxidos,** compuestos en los que el oxígeno se combinó con algún otro elemento. La corrosión del hierro, la formación de los contaminantes del aire dióxido de nitrógeno y monóxido de carbono, y la formación de un recubrimiento protector de óxido en el aluminio expuesto al aire son ejemplos de la formación de óxidos.

La temperatura en las cámaras de combustión del motor de un automóvil es lo bastante alta como para que el oxígeno y el nitrógeno se puedan combinar directamente, reacción que no se da a temperaturas más bajas.

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$$



monóxido de nitrógeno

Esta ecuación está balanceada; los números de átomos de N y O son los mismos en cada lado de la ecuación.

Consideremos ahora el caso en el que el monóxido de nitrógeno, NO, al salir del motor del automóvil, reacciona con oxígeno para formar dióxido de nitrógeno, NO_2, un importante contaminante del aire (Figura 4.3).

(ecuación no balanceada) $$NO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$$
monóxido de nitrógeno — dióxido de nitrógeno

En esta ecuación no balanceada, los átomos de N están balanceados: uno en el NO a la izquierda y uno en el NO_2 a la derecha. Sin embargo, los átomos de oxígeno no están balanceados; hay tres a la izquierda (uno en NO y dos en O_2) y dos a la derecha (en NO_2). Un coeficiente de 2 antepuesto al NO_2 da cuatro átomos de O a la derecha, pero los átomos de O siguen sin estar balanceados, y ahora los átomos de N tampoco están balanceados.

(ecuación no balanceada)	$NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$		
recuento de átomos	1 N		2 N
	1 O	2 O	4 O

Para obtener cuatro átomos de O a la izquierda y también dos átomos de N a la derecha, podemos anteponer un 2 al NO. Esto produce una ecuación balanceada.

(ecuación balanceada)	$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$			
recuento de átomos:	2 N		=	2 N
	2 O	+ 2 O	=	4 O

$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$
2 N = 2 N
2 O + 2 O = 4 O

Figura 4.3 $NO + O_2$. El gas NO, monóxido de nitrógeno, se almacena en un tanque. El NO se burbujea a través de agua, donde es evidente que el gas es incoloro. Sin embargo, apenas las burbujas de NO se mezclan con la atmósfera, el NO se oxida a NO_2, dióxido de nitrógeno, de color pardo. *(C.D. Winters)*

Recuerde que un coeficiente multiplica el número de átomos de cada elemento del símbolo o fórmula que sigue inmediatamente al coeficiente.

A continuación damos una serie de pasos para organizar una estrategia de prueba y error de modo que haya menos pruebas y menos errores.

Paso 1: Escriba una ecuación no balanceada inicial que contenga las fórmulas correctas para los reactivos a la izquierda y para los productos a la derecha de la flecha. Esto hicimos al principio con la reacción de NO y O_2. Es importante recordar que, *una vez que se escriben las fórmulas correctas para los reactivos y productos, los subíndices no pueden alterarse para balancear ecuaciones*. El balanceo se efectúan ajustando coeficientes, *no* subíndices. Si modificamos los subíndices convertiremos el compuesto original en otra cosa; por ejemplo, H_2O y H_2O_2 (peróxido de hidrógeno), un compuesto *muy* diferente del agua.

Paso 2: Revise la ecuación para ver cuáles átomos no están balanceados. Luego comience balanceando los átomos de uno de los elementos. Si es posible, balancee primero los átomos distintos del hidrógeno y el oxígeno. Lo mejor es comenzar con átomos que aparezcan sólo en una fórmula en cada miembro de la ecuación. Observe que hicimos esto comenzando con los átomos de N en la reacción de NO con O_2.

Paso 3: Balancee los átomos de los elementos restantes. Este paso podría requerir ajustar los coeficientes empleodos en el paso 2.

Paso 4: Verifique que el número de átomos de cada elemento esté balanceado.

Para ilustrar estos pasos, balancearemos la ecuación de la formación de amoniaco a partir de nitrógeno e hidrógeno. Millones de toneladas de amoniaco (NH_3) se fabrican anualmente en todo el mundo con esta reacción utilizando nitrógeno extraído del aire e hidrógeno obtenido del gas natural. Comenzamos por escribir la ecuación no balanceada (Paso 1).

$$N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$$

Es evidente que el nitrógeno y el hidrógeno no están balanceados. Hay dos átomos de nitrógeno a la izquierda y sólo uno a la derecha; hay dos átomos de hidrógeno a la izquierda y tres a la derecha.

Comenzamos por colocar un coeficiente de 2 a la derecha para balancear los átomos de nitrógeno (Paso 2); 2 NH_3 indica dos moléculas de amoniaco, cada una de las cuales contiene un átomo de nitrógeno y tres átomos de hidrógeno. A la derecha ahora tenemos dos átomos de nitrógeno y seis átomos de hidrógeno.

(ecuación no balanceada) $N_2(g) + H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$

Para balancear los seis átomos de hidrógeno de la derecha usamos un coeficiente de 3 para el H_2 de la derecha, con lo que proporcionamos seis átomos de hidrógeno (Paso 3).

Podemos verificar que la ecuación esté balanceada (Paso 4) realizando un recuento de átomos para verificar que los números de átomos de nitrógeno y de hidrógeno sean iguales en cada miembro de la ecuación.

(ecuación balanceada) $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$

recuento de átomos $2\ N + 6\ H = 2 \times N + 2 \times 3\ H$

$2\ N + 6\ H = 2\ N + 6\ H$

(ecuación balanceada) $N_2 + 3\ H_2 \longrightarrow 2\ NH_3$

recuento de átomos $2\ N + 6\ H = 2 \times N + 2 \times 3\ H$

$2\ N + 6\ H = 2\ N + 6\ H$

Generalmente se incluyen también los estados físicos de los reactivos y productos en la ecuación balanceada. Así, la ecuación final para la formación de amoniaco es

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.1 Balanceo de una ecuación química

El cromo metálico reacciona con cloro gaseoso para formar cloruro de cromo(III) sólido, $CrCl_3$. Escriba la ecuación balanceada para la formación de $CrCl_3$.

Respuesta $2\ Cr(s) + 3\ Cl_2(g) \rightarrow 2\ CrCl_3(s)$

Explicación

Paso 1: *Escribir una ecuación inicial no balanceada que contenga las fórmulas correctas de todos los reactivos y productos.* La ecuación no balanceada es

ecuación no balanceada: $Cr + Cl_2 \longrightarrow CrCl_3$

Paso 2: *Comenzamos balanceando los átomos de uno de los elementos.* El cloro no está balanceado; hay dos átomos de cloro a la izquierda y tres a la derecha. En tales casos podemos usar coeficientes de 3 a la izquierda y 2 a la derecha para tener dos átomos de cloro de cada lado.

ecuación no balanceada: $Cr + 3\ Cl_2 \longrightarrow 2\ CrCl_3$

Observe que ahora los átomos de cromo no están balanceados.

Paso 3: *Balanceamos los átomos de los elementos restantes.* Los átomos de cromo se balancean utilizando un coeficiente de 2 a la iquierda, lo cual también balancea la ecuación.

$$2\ Cr(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ CrCl_3(s)$$

Paso 4: *Verificamos que el número de átomos de cada elemento esté balanceado.* Como verificación, hay dos átomos de cromo y seis átomos de cloro en cada miembro de la ecuación.

Práctica de resolución de problemas 4.1

Balancee estas ecuaciones.

(a) $Xe(g) + F_2(g) \rightarrow XeF_4(g)$

(b) $As_2O_3(s) + H_2(g) \rightarrow As(s) + H_2O(\ell)$

Ahora examinaremos la combustión de etanol (C_2H_6O) y octano (C_8H_{18}) para ilustrar el balanceo de ecuaciones químicas un poco más complejas para reacciones de combustión. Una vez más, supondremos que la combustión es completa, lo que implica que los únicos productos son dióxido de carbono y agua.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.2 Balanceo de la ecuación de una reacción de combustión

Escriba la ecuación balanceada de la combustión de etanol, C_2H_6O.

Respuesta $C_2H_6O(\ell) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$

Explicación

Paso 1: *Escribimos una ecuación inicial no balanceada.*

(ecuación no balanceada) $C_2H_6O(\ell) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$

Paso 2: *Comenzamos por balancear los átomos de uno de los elementos.* Ninguno de los elementos está balanceado, así que podríamos comenzar con C, H u O. Comenzamos con C porque aparece en una sola fórmula en cada miembro de la ecuación. Tenemos dos átomos de C en cada molécula del reactivo C_2H_6O y sólo una en el producto que contiene carbono, CO_2. Por tanto, anteponemos al CO_2 un coeficiente de 2 para balancear los átomos de carbono.

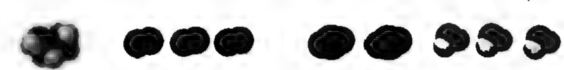
(ecuación no balanceada) $\mathbf{C_2}H_6O + O_2 \longrightarrow 2\ \mathbf{C}O_2 + H_2O$

Paso 3: *Balanceamos los átomos de los elementos restantes.* Hay seis átomos de H en los reactivos. Dado que cada molécula de agua contiene dos átomos de H, los seis átomos de H los reactivos se combinarán con oxígeno para formar tres moléculas de agua.

(ecuación no balanceada) $C_2\mathbf{H_6}O + O_2 \longrightarrow 2\ CO_2 + 3\ \mathbf{H_2}O$

Los productos contienen ahora siete átomos de oxígeno ($2 \times 2 = 4$ en 2 CO_2 más $3 \times 1 = 3$ en 3 H_2O). Los siete oxígenos pueden balancearse con un átomo en una molécula de etanol y seis átomos de oxígeno en tres moléculas diatómicas de O_2.

(ecuación balanceada) $C_2H_6\mathbf{O}(\ell) \quad + \quad 3\ \mathbf{O_2}(g) \quad \longrightarrow \quad 2\ C\mathbf{O_2}(g) \quad + \quad 3\ H_2\mathbf{O}(\ell)$



Paso 4: *Verificamos que el número de átomos de cada elemento esté balanceado.* Un recuento de átomos para cada molécula verifica este número.

$$C_2H_6O(\ell) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$$

recuento de átomos:	2 C		=	2 C		
	6 H		=			6 H
	1 O	+ 6 O	=	4 O	+	3 O

Al balancear la ecuación de una reacción de combustión de compuestos que contienen oxígeno, generalmente dejamos los átomos de oxígeno hasta el final porque este elemento está presente en todos los reactivos y en los productos.

Práctica de resolución de problemas 4.2

(a) Escriba una ecuación química balanceada que represente la combustión del propano, C_3H_8.
(b) Si el propano arde sin suficiente oxígeno, se forma agua pero se produce monóxido de carbono en lugar de dióxido de carbono. Escriba una ecuación química balanceada que represente la combustión incompleta del propano. Use esta ecuación y la de la parte (a) para interpretar el significado de "sin suficiente oxígeno".

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.3 Balanceo de la ecuación de una reacción de combustión

Escriba una ecuación balanceada para la combustión completa de C_8H_{18}, un componente de la gasolina.

Respuesta $2\ C_8H_{18}(\ell) + 25\ O_2(g) \rightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(\ell)$

Explicación

Paso 1: *Escribimos una ecuación inicial no balanceada.* Dado que se trata de una reacción de combustión completa, los únicos productos son CO_2 y H_2O. Entonces, la ecuación inicial es

$$\text{(ecuación no balanceada)}\quad C_8H_{18}(\ell) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Paso 2: *Comenzamos por balancear los átomos de uno de los elementos.* Ni C, ni H ni O están balanceados en la ecuación anterior, así que podemos comenzar por balancear los átomos de carbono. Los ocho átomos de C del C_8H_{18} producirán ocho moléculas de CO_2.

$$\text{(ecuación no balanceada)}\quad C_8H_{18} + O_2 \longrightarrow 8\ \mathbf{CO_2} + H_2O$$

Paso 3: *Balanceamos los átomos de los elementos restantes.* A continuación balanceamos los átomos de hidrógeno. Los 18 átomos de H de los reactivos se combinarán con oxígeno para formar 9 moléculas de agua, cada una de las cuales contiene 9 átomos.

$$C_8\mathbf{H}_{18} + O_2 \longrightarrow 8\ CO_2 + 9\ \mathbf{H}_2O$$

El único elemento que no está balanceado es el oxígeno. En este punto, hay 25 átomos de oxígeno en los productos (8×2 en 8 CO_2, más 9×1 en 9 H_2O), pero sólo dos en los reactivos. En este caso hay un número par de átomos de O en los reactivos y un número impar de esos átomos en los productos. Un coeficiente estequiométrico de 25/2 para el O_2 en el miembro izquierdo puede darnos 25 átomos de oxígeno porque

$$\frac{25}{2}\ O_2 \times \frac{2\ \text{átomos de oxígeno}}{1\ \text{molécula de}\ O_2} = 25\ \text{átomos de oxígeno}$$

Por tanto, la ecuación podría balancearse así:

$$C_8H_{18}(\ell) + \frac{25}{2}\ \mathbf{O}_2(g) \longrightarrow 8\ \mathbf{CO}_2(g) + 9\ H_2\mathbf{O}(\ell)$$

Sin embargo, excepto en circunstancias especiales, se acostumbra usar únicamente coeficientes enteros. Si multiplicamos todos los coeficientes por 2 obtendremos la ecuación balanceada con coeficientes enteros.

$$2\ C_8H_{18}(\ell) + 25\ \mathbf{O}_2(g) \longrightarrow 16\ \mathbf{CO}_2(g) + 18\ H_2\mathbf{O}(\ell)$$

Paso 4: *Verificamos que el número de átomos de cada elemento esté balanceado.*

$$2\ C_8H_{18}(\ell) + 25\ O_2(g) \longrightarrow 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(\ell)$$

recuento de átomos:	16 C		=	16 C		
	36 H		=			36 H
		50 O	=	32 O	+	18 O

A veces se requieren coeficientes fraccionarios para uno o más reactivos o productos cuando es necesario escribir una ecuación para un número entero específico de moles de otro reactivo o producto.

Práctica de resolución de problemas, ejercicio 4.3

El metil *ter*butil éter, $C_5H_{12}O$, es un aditivo común de la gasolina que eleva su octanaje. Escriba la ecuación balanceada de la combustión de metil *ter*butil éter
(a) Completamente hasta dióxido de carbono y agua.
(b) Incompletamente a monóxido de carbono y agua.

4.3 PATRONES DE REACCIONES QUÍMICAS

La clasificación de los patrones de reacción que se da en la figura 4.4 aplica principalmente a los elementos y los compuestos inorgánicos.

Muchas reacciones químicas sencillas se ajustan a uno de los patrones de reacción que se ilustran en la figura 4.4. Es importante entender por qué es útil aprender a reconocer estos patrones de reacción. Los patrones nos sirven como guía para predecir qué podría suceder cuando se mezclan sustancias químicas o cuando se les transfiere energía. Además, pueden ayudarnos a reconocer lo que podemos aprender al leer una ecuación química.

Examine la ecuación que sigue. ¿Qué le dice a estas alturas de su estudio de la química?

$$Cl_2(g) + 2\ KBr(ac) \longrightarrow 2\ KCl(ac) + Br_2(\ell)$$

Es fácil dejar que nuestra vista pase rápidamente sobre una ecuación en la página impresa, pero *no* lo haga; lea la ecuación. En este caso nos dice que si mezclamos cloro diatómico gaseoso con una solución acuosa de bromuro de potasio las sustancias reaccionarán para producir una solución acuosa de cloruro de potasio más bromo diatómico. Una vez que aprenda a reconocer los patrones de reacción verá que se trata de una reacción de *desplazamiento*: el cloro desplazó al bromo, de modo que el compuesto que queda en solución es KCl en lugar del KBr que estaba presente originalmente. Puesto que el cloro desplaza al bromo, los químicos dicen que el cloro es "más activo" que el bromo. La ocurrencia de esta reacción sugiere que si mezclamos cloro con una solución de un compuesto de bromo distinto, también podría haber desplazamiento.

En el resto del capítulo y del libro, siempre debe leer e interpretar las ecuaciones químicas como lo acabamos de ilustrar. Tome nota de los estados físicos de los reactivos y productos. Clasifique mentalmente las reacciones como se describe en las secciones siguientes y trate de aprender algo de cada ejemplo. Lo más importante es *no* pensar que las ecuaciones están ahí para memorizarse. Existen demasiadas reacciones químicas como para pensar en hacerlo. Más bien, busque patrones, clases de reacciones y los tipos de sustancias que participan en ellas, e información que pue-

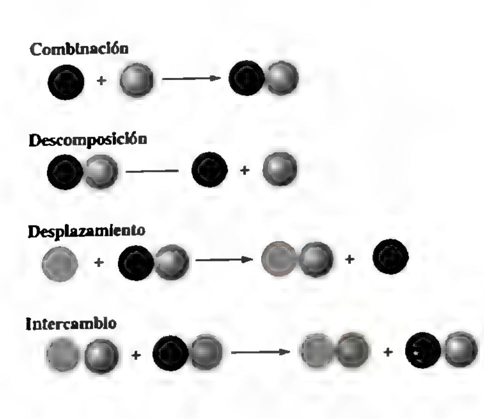


Figura 4.4 Cuatro tipos generales de reacciones químicas. Las esferas podrían representar átomos o grupos de átomos.

da aplicar a otras situaciones. Esto le permitirá entender cómo se usa la química a diario en una amplia variedad de aplicaciones.

Reacciones de combinación

En una **reacción de combinación** dos o más sustancias reaccionan para formar un solo producto.

$$X + Z \longrightarrow XZ$$

Recuerde que los halógenos son F_2, Cl_2, Br_2 e I_2.

El oxígeno y los halógenos (Grupo 7A) son elementos tan reactivos que pueden sufrir reacciones de combinación con casi cualquier otro elemento. Así pues, si uno de dos posibles reactivos es oxígeno o un halógeno y el otro es otro elemento, es razonable esperar que ocurra una reacción de combinación.

La reacción de un metal y oxígeno produce un *compuesto iónico*, un óxido metálico. Al igual que con cualquier compuesto iónico, la fórmula del óxido metálico se puede predecir recordando que debe ser eléctricamente neutral. Puesto que podemos predecir una carga positiva razonable para el ion metálico conociendo la posición del metal en la tabla periódica y aplicando las pautas de la sección 3.4, podemos determinar la fórmula del óxido metálico. (Recuerde que el oxígeno forma el ion O^{2-}.) Por ejemplo, cuando el aluminio (Al, Grupo 3A; forma iones 31+) reacciona con O_2, el producto debe ser óxido de aluminio Al_2O_3 (2 iones Al^{3+} y 3 iones O^{2-}), compuesto que también se conoce como *alúmina* o *corindón*.

$$4\,Al(s) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,Al_2O_3(s)$$

óxido de aluminio

Los halógenos también se combinan con metales para formar compuestos iónicos con fórmulas que se pueden predecir con base en las cargas de los iones que se forman. Todos los halógenos forman iones 1– en compuestos iónicos. Por ejemplo, el sodio se combina con el cloro y el cinc se combina con el yodo para formar cloruro de sodio y yoduro de cinc, respectivamente (Figura 4.5).

$$2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,NaCl(s)$$
$$Zn(s) + I_2(s) \longrightarrow ZnI_2(s)$$

Cuando no metales o metaloides se combinan con oxígeno o cloro, los compuestos que se forman no son iónicos, sino que están formados por *moléculas*. Por ejemplo, el azufre, vecino del oxígeno en el Grupo 6A, se combina con el oxígeno para formar dos óxidos, SO_2 y SO_3, en reacciones que tienen gran importancia para el medio ambiente y para la industria (Figura 4.6a).

$$S_8(s) + 8\,O_2(g) \longrightarrow 8\,SO_2(g)$$

dióxido de azufre
(incoloro; olor asfixiante)

$$2\,SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,SO_3(g)$$

trióxido de azufre
(incoloro y todavía más asfixiante)

El dióxido de azufre entra en la atmósfera a partir de fuentes naturales y de actividades humanas. Por ejemplo, la erupción del monte Santa Elena en mayo de 1980, lanzó millones de toneladas de SO_2 a la atmósfera; pero más de la mitad de los óxidos de azufre de la atmósfera provienen de actividades humanas como la quema de hulla. Toda la hulla contiene azufre, por lo regular entre 1 y 4% por peso en muchos tipos de hulla.

Como ejemplo adicional, el fósforo reacciona con el cloro para dar tricloruro de fósforo, un compuesto molecular (Figura 4.6b):

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(\ell)$$

(El texto continúa en la página 142.)

$Zn (s) + I_2 (s) \longrightarrow ZnI_2 (s)$

(a) (b)

Figura 4.5 Combinación de cinc y yodo. El cinc metálico en polvo (a) (extrema izquierda) reacciona con yodo (b), en una reacción de combinación vigorosa. Los átomos de cinc reaccionan con las moléculas diatómicas de yodo para formar yoduro de cinc, un compuesto iónico, y el calor de la reacción es tan grande que el exceso de yodo se sublima en forma de vapor (c). *(C D. Winters)*

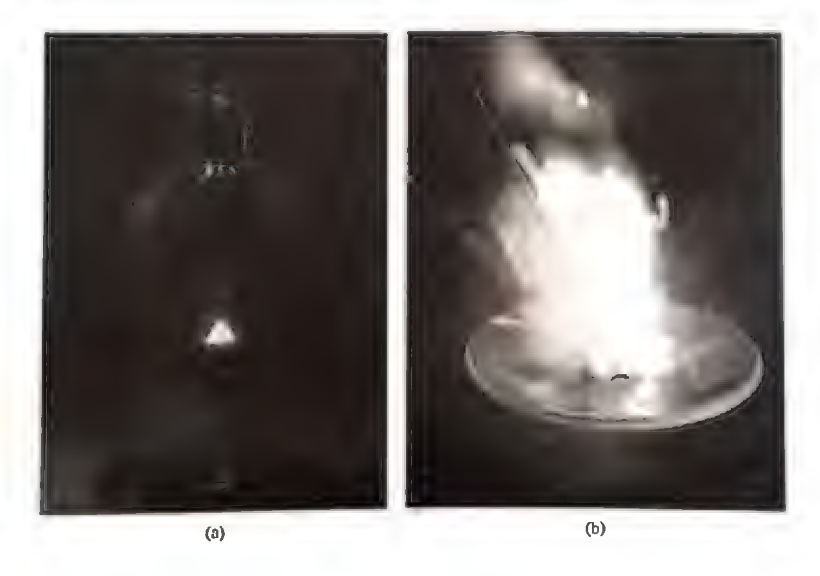


Figura 4.6 Reacciones de combinación.
(a) El azufre arde en oxígeno puro con una flama azul brillante para dar dióxido de azufre, SO_2. *(C.D. Winters)*
(b) El fósforo blanco arde en cloro gaseoso para producir tricloruro de fósforo, PCl_3. *(C.D. Winters)*

En un capítulo posterior veremos algunas pautas para predecir las fórmulas de los compuestos moleculares del oxígeno y los halógenos.

Ejercicio 4.2 Reacciones de combinación

1. Escriba una ecuación balanceada para la reacción del cobre con oxígeno en aire para formar óxido de cobre(II).
2. El azufre reacciona con el flúor para dar SF_6. Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.
3. Escriba una ecuación balanceada para la reacción del bario con el bromo.

Reacciones de descomposición

Las reacciones de descomposición podrían considerarse lo contrario de las reacciones de combinación. En una **reacción de descomposición** una sustancia se descompone para formar dos o más productos. La reacción general es

$$XZ \longrightarrow X + Z$$

Los compuestos que describiríamos como "estables" porque no sufren cambios en condiciones normales de temperatura y presión sólo sufren descomposición cuando la temperatura se eleva para iniciar la reacción (Figura 4.7) o para transferir energía que la mantenga. Por ejemplo, unos cuantos óxidos metálicos pueden descomponerse calentándolos para dar el metal y oxígeno, el inverso de las reacciones de combinación.

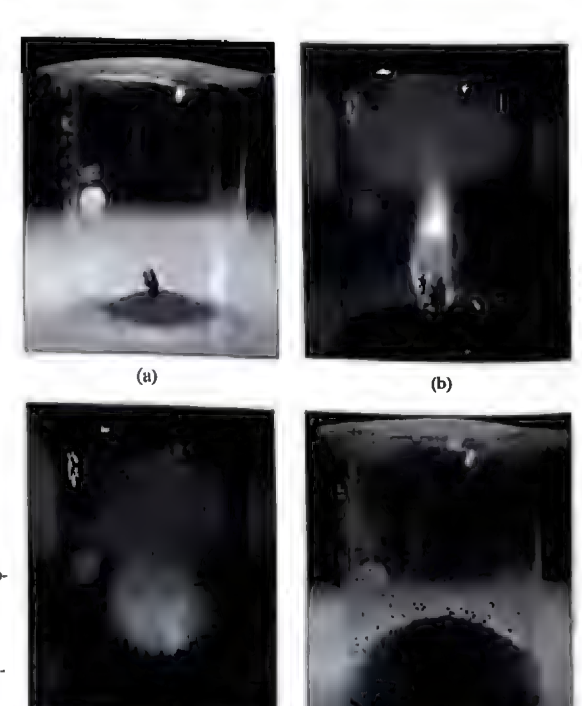


Figura 4.7 El volcán de dicromato. El dicromato de amonio se descompone según la ecuación $(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow N_2(g) + Cr_2O_3(s) + 4\ H_2O(\ell)$. En la primera fotografía, el dicromato se coloca en un vaso con una mecha de papel empapada en alcohol. Después de encenderse la mecha, el calor que se desprende de la reacción le permite continuar. Al final, el vaso contiene una pila de óxido de cromo(III) (color verde), y las paredes del vaso tienen gotitas de agua adheridas. (*Nota:* Los compuestos que contienen el ion Cr(VI), como los dicromatos, son carcinógenos. Estos compuestos deben manejarse bajo una supervisión adecuada.) *(C.D. Winters)*

Una de las reacciones de descomposición más conocidas es la reacción gracias a la cual Joseph Priestley descubrió el oxígeno en 1774 (← *pág. 132, Retrato de un científico*).

$$2\ HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2\ Hg(\ell) + O_2(g)$$

Descomposición de HgO. Cuando se calienta, el óxido de mercurio(II) se descompone para dar mercurio líquido y oxígeno gaseoso. *(C.D. Winters)*

Un tipo muy común e importante de reacción de descomposición se ilustra con la química de los *carbonatos metálicos* y del carbonato de calcio en particular. Los carbonatos se descomponen para dar óxidos más dióxido de carbono:

$$\underset{\text{piedra caliza}}{CaCO_3(s)} \xrightarrow{800\text{–}1000\ ^\circ C} \underset{\text{cal}}{CaO(s)} + CO_2(g)$$

El calcio es el quinto elemento más abundante en la corteza terrestre, y el tercer metal más abundante (después de Al y Fe). La mayor parte del calcio natural se encuentra en forma de carbonato de calcio ($CaCO_3$) proveniente de los restos fosilizados de la vida marina primitiva (Figura 4.8). La piedra caliza, una forma de carbonato de calcio, es una de las materias primas básicas de la industria. La cal (óxido de calcio) que se prepara con la reacción de descomposición anterior es una materia prima necesaria para la fabricación de sustancias químicas, para el tratamiento de aguas y para la industria del papel (véase la tabla de las 25 principales sustancias químicas en la tercera de forros).

Algunos compuestos son tan inestables y se descomponen con tal violencia que sus reacciones de descomposición son explosiones. La azida de sodio, NaN_3, se usa para inflar las bolsas de aire de los automóviles (Figura 4.9). En situaciones de emergencia en las que se requiere el inflado, un detonador electrónico descompone rápidamente la azida de sodio para formar nitrógeno que infla la bolsa en cuestión de milisegundos.

$$2\ NaN_3(s) \longrightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g)$$

La nitroglicerina es un explosivo tan sensible que se descompone violentamente aun con el golpe más leve.

$$4\ C_3H_5(NO_3)_3(\ell) \longrightarrow 12\ CO_2(g) + 10\ H_2O(\ell) + 6\ N_2(g) + O_2(g)$$

Alfred Nobel, quien estableció el premio que lleva su nombre, hizo su fortuna al encontrar la forma más segura de manejar la nitroglicerina mezclándola con un material arcilloso lo que originó la dinamita.

Figura 4.9 La descomposición química en acción. Las bolsas de aire de los automóviles se inflan rápidamente cuando la azida de sodio se descompone para formar nitrógeno gaseoso: $2\ NaN_3(s) \rightarrow 2\ Na(s) + 3\ N_2(g)$. *(American Plastics Council)*

Figura 4.8 Un lecho de piedra caliza, formada primordialmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$).

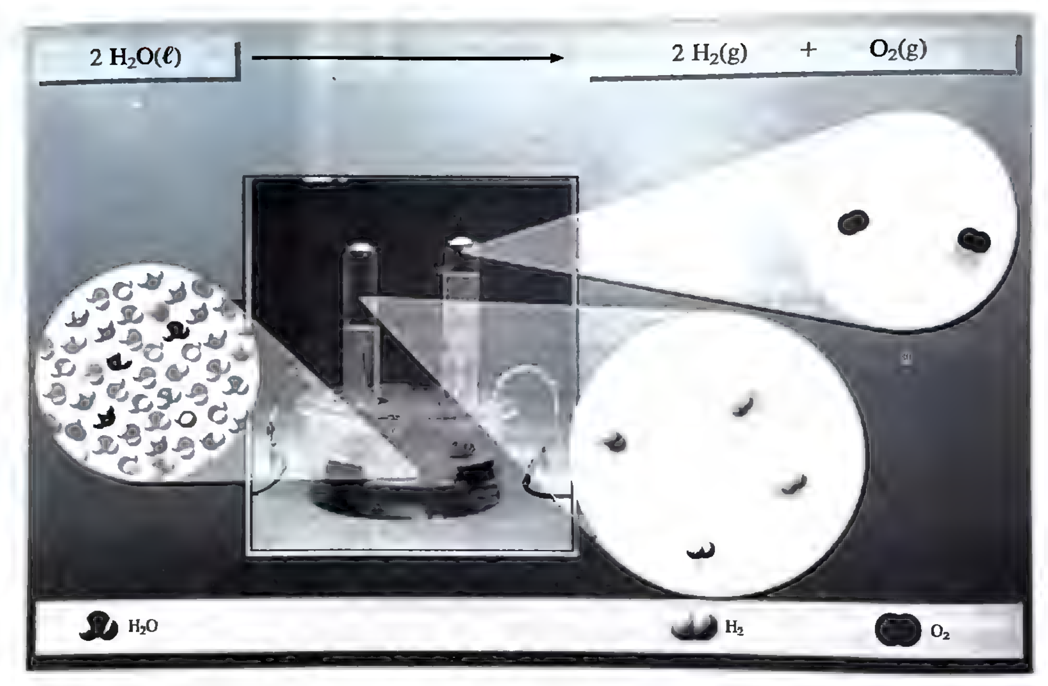


Figura 4.10 Descomposición del agua. Una corriente eléctrica continua descompone el agua para formar hidrógeno (H_2) y oxígeno (O_2) gaseosos. (En la imagen en nanoescala sólo se muestran en color intenso las moléculas de agua que reaccionan.) *(C.D. Winters)*

El agua, en contraste, es un compuesto tan estable que sólo se puede descomponer en oxígeno e hidrógeno a una temperatura muy alta o utilizando una corriente eléctrica en un proceso llamado **electrólisis** (Figura 4.10).

$$2\ H_2O(\ell) \xrightarrow{\text{corriente continua}} 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

Ejercicio 4.3 Reacciones de combinación y descomposición

Prediga los productos de las reacciones siguientes:
(a) Estroncio con fósforo
(b) Calcio con flúor
(c) Descomposición térmica de carbonato de magnesio

Reacciones de desplazamiento

Las reacciones de desplazamiento son aquéllas en las que un elemento reacciona con un compuesto para formar un compuesto nuevo y liberar un elemento distinto. Se dice que el elemento liberado fue desplazado. El caso general de una **reacción de desplazamiento** es

$$A + XZ \longrightarrow AZ + $$ [illegible]

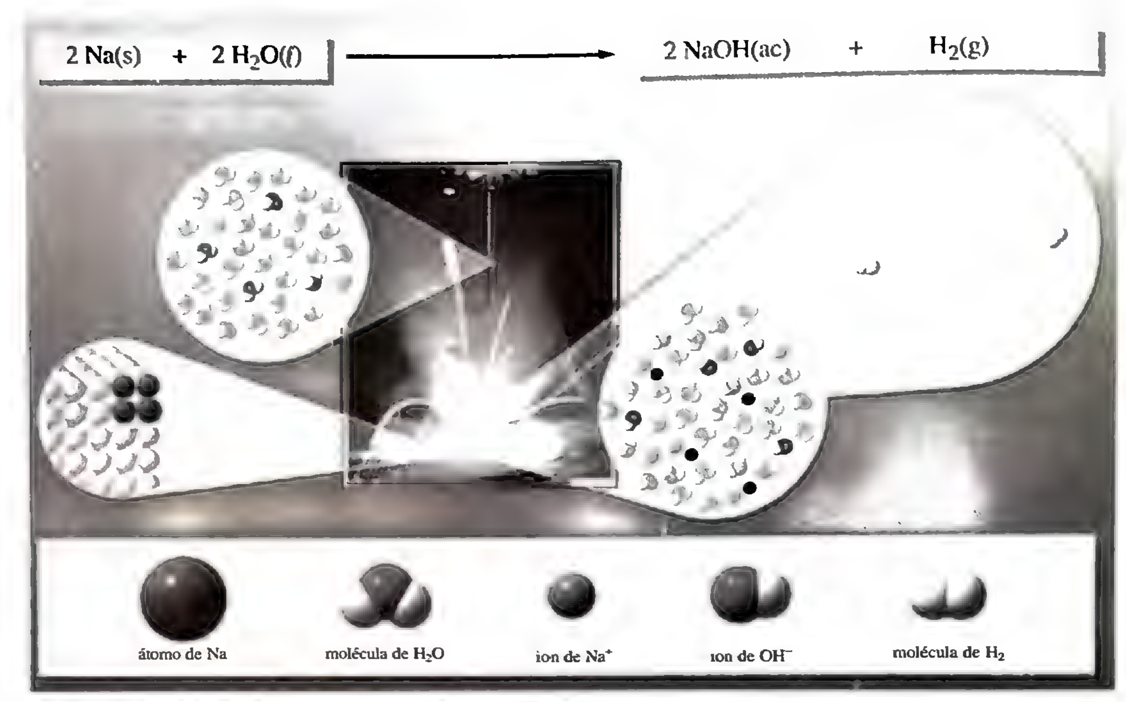


Figura 4.11 **Una reacción de desplazamiento.** Cuando se deja gotear agua líquida de una bureta sobre una muestra de sodio metálico sólido, el sodio desplaza el hidrógeno del agua, el cual se desprende como gas, y se forma una solución acuosa de hidróxido de sodio. El hidrógeno gaseoso arde y produce la flama que se observa en la fotografía. (En las imágenes en nanoescala sólo se muestran en color intenso las moléculas que reaccionan. Las demás moléculas de agua aparecen en color más tenue.) *(C.D. Winters)*

La reacción del sodio metálico con agua es una reacción de este tipo.

$$2\ Na(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ NaOH(ac) + H_2(g)$$

Aquí el sodio desplaza al hidrógeno del agua. Todos los metales alcalinos, que son elementos muy reactivos, reaccionan de esta manera en contacto con el agua (Figura 4.11). Los metales alcalinotérreos calcio, estroncio y bario también desplazan el hidrógeno del agua para formar hidróxidos; por ejemplo,

$$Ca(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) + H_2(g)$$

El magnesio sufre la misma reacción, pero como es un metal menos reactivo requiere una temperatura más alta para reaccionar (Sección 4.9).

El hidrógeno puede desplazar al hierro metálico del Fe_3O_4:

$$4\ H_2(g) + Fe_3O_4(s) \longrightarrow 3\ Fe(s) + 4\ H_2O(g)$$

En términos de la reacción de desplazamiento general, $A = H$, $X = Fe$ y $Z = O$. El hidrógeno puede liberar muchos metales de sus óxidos metálicos de esta manera. En la sección 4.9 mostraremos cómo predecir cuándo ocurrirán reacciones de desplazamiento según las diferentes reactividades de los metales.

Retrato de un científico • *Alfred Bernhard Nobel (1833–1896)*

La mayoría de los científicos consideran que recibir el premio Nobel es el honor más grande al que pueden aspirar, y los logros reconocidos con el premio siempre se cuentan entre los avances más importantes de la ciencia. Fueron avances en la química de los explosivos los que hicieron posibles los premios Nobel.

Alfred Nobel fue un químico e ingeniero sueco, hijo de un inventor e industrial. Alfred y su padre establecieron una fábrica para producir nitroglicerina, un explosivo líquido que es muy sensible a la luz y el calor. Después de dos años en operación, hubo una explosión en la fábrica que mató a cinco personas, entre ellas el hermano más joven de Alfred Nobel. Tal vez motivado por este suceso, Alfred buscó una forma segura para manejar la nitroglicerina. Encontró la respuesta en 1867 y patentó la dinamita. Al mezclar la nitroglicerina con un material natural blando, absorbente y no inflamable llamado kieselguhr, o tierra de diatomeas, Nobel estabilizó la potencia explosiva de la nitroglicerina. Su dinamita ya podía ser transportada sin peligro y detonada sólo en el momento deseado. Nobel también inventó los casquillos detonadores (que contenían un compuesto de mercurio) necesarios para hacer detonar la dinamita.

El talento de Nobel como empresario, combinado con sus múltiples inventos (poseía 355 patentes), lo convirtió en un hombre muy rico. Nunca se casó y dejó su fortuna para establecer los premios Nobel, que se otorgan anualmente a individuos que "han conferido los más grandes beneficios a la humanidad en los campos de la física, química, fisiología o medicina, literatura y la paz".

Alfred Bernhard Nobel.

Reacciones de intercambio

Las reacciones de intercambio incluyen varias clases de reacciones que tienen lugar entre reactivos que son compuestos iónicos y se disuelven en agua. En una **reacción de intercambio** hay un intercambio de "compañeros" entre dos compuestos. En general:

Estas reacciones también se llaman reacciones de metátesis o de doble desplazamiento

$$AD + XZ \longrightarrow AZ + XD$$

Recuerde que los compuestos iónicos se disocian en agua para liberar sus iones componentes en la solución (⇐ *pág. 104*). ¿Qué podría suceder si se mezclan dos soluciones acuosas, una con nitrato de calcio, $Ca(NO_3)_2$, disuelto y la otra con cloruro de sodio, NaCl, disuelto? Ambos son compuestos iónicos solubles, así que la nueva solución va a contener iones Ca^{2+}, NO_3^-, Na^+ y Cl^-. Para decidir si ocurrirá o no una reacción es necesario decidir si algunos de estos iones pueden reaccionar entre sí para formar un compuesto nuevo. Para que ocurra una reacción de intercambio, el ion calcio y el ion cloruro tendrían que formar cloruro de calcio ($CaCl_2$), y el ion sodio y el ion nitrato tendrían que formar nitrato de sodio ($NaNO_3$). ¿Es ésta una reacción química factible? La respuesta es afirmativa *si* cualquiera de estos compuestos es insoluble. Si repasamos las reglas de solubilidad (⇐ *pág. 104*) veremos que ambos compuestos son solubles en agua. No puede haber una reacción que saque los iones de la solución; por tanto, la respuesta es no.

Una mezcla de soluciones de nitrato de plomo(II) y cromato de potasio ofrece un ejemplo de un caso en el que puede formarse un producto insoluble: un **precipitado.** En la reacción que tiene lugar, los iones Pb^{2+} y K^+ acuosos intercambian "compañeros" para formar cromato de plomo, que es insoluble en agua, y nitrato de potasio, que es soluble (Figura 4.12).

$$\underset{\text{nitrato de plomo}}{Pb(NO_3)_2(ac)} + \underset{\text{cromato de potasio}}{K_2CrO_4(ac)} \longrightarrow \underset{\text{cromato de plomo}}{PbCrO_4(s)} + \underset{\text{nitrato de potasio}}{2\ KNO_3(ac)}$$

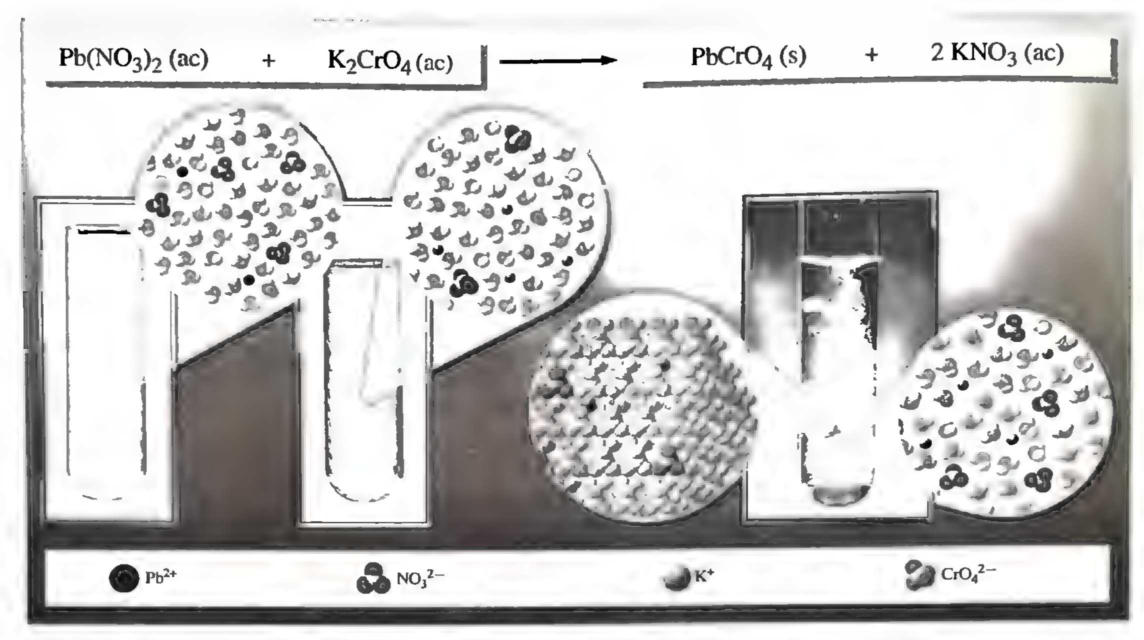


Figura 4.12 Precipitación de cromato de plomo(II). La adición de cromato de potasio (K_2CrO_4) acuoso a una solución de nitrato de plomo(II) ($Pb(NO_3)_2$) da lugar a una reacción de intercambio que forma un precipitado de cromato de plomo(II) ($PbCrO_4$) y deja en la solución nitrato de potasio (KNO_3), que es soluble en agua. *(C.D. Winters)*

Las reacciones de intercambio, que se examinan más a fondo en las tres secciones siguientes, ocurren cuando iones de los reactivos salen de la solución por la formación de uno de tres tipos de productos: (1) un precipitado (Sección 4.4); (2) un compuesto molecular (no iónico) (Sección 4.5); o (3) un gas (Sección 4.6).

Ejemplo de resolucion de problemas 4.4 Clasificación de las reacciones según su tipo

Clasifique las reacciones siguientes como pertenecientes a uno de los cuatro tipos generales de reacciones que se describieron en esta sección.

(a) $Pt(s) + 2\ F_2(g) \rightarrow PtF_4(\ell)$

(b) $3\ Fe(s) + 4\ H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + 4\ H_2(g)$

(c) $2\ H_3BO_3(s) \rightarrow B_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell)$

(d) $B_2O_3(s) + 6\ HF(\ell) \rightarrow 2\ BF_3(g) + 3\ H_2O(\ell)$

Respuesta (a) Combinación; (b) desplazamiento; (c) descomposición; (d) intercambio

Explicación

(a) Este reacción es la combinación directa de platino y flúor para formar tetrafluoruro de platino.

(b) La ecuación general de una reacción de desplazamiento, $A + XZ \rightarrow AZ + X$, concuerda con lo que ocurre en la reacción dada: el hierro (A) desplaza al hidrógeno (X) del agua (XZ) para formar Fe_3O_4 (AZ) más H_2 (X).

(c) En esta reacción una sola sustancia, H_3BO_3 (ácido bórico), se descompone para formar dos productos, B_2O_3 y H_2O.

(d) Los reactivos intercambian "compañeros" en esta reacción de intercambio. Si aplicamos a este caso la ecuación general de una reacción de intercambio ($AD + XZ \rightarrow AZ + XD$) vemos que A = boro, D = oxígeno, X = hidrógeno y Z = flúor.

Práctica de resolución de problemas 4.4

Clasifique cada una de las reacciones siguientes como pertenecientes a uno de los cuatro tipos de reacciones generales que se describieron en la sección 4.3. También, balancee cada ecuación.

(a) $Al(OH)_3(s) \rightarrow Al_2O_3(s) + H_2O(g)$
(b) $Na_2O(s) + H_2O(\ell) \rightarrow NaOH(ac)$
(c) $S_8(s) + F_2(g) \rightarrow SF_6(g)$
(d) $NaOH(ac) + H_3PO_4 \rightarrow Na_3PO_4(ac) + H_2O(\ell)$
(e) $C(s) + Fe_2O_3(s) \rightarrow CO(g) + Fe(\ell)$

4.4 REACCIONES DE INTERCAMBIO: PRECIPITACIÓN Y ECUACIONES IÓNICAS NETAS

Reacciones de precipitación

En la sección 3.8 estudiamos la solubilidad en agua de los compuestos iónicos y usamos reglas de solubilidad para predecir si un compuesto iónico se disolvería en agua o no. Como vimos en la sección anterior, podemos usar esas mismas reglas de solubilidad (Tabla 4.1) para pronosticar si se formará o no un precipitado cuando se combinen soluciones de compuestos iónicos.

Consideremos la posibilidad de que haya una reacción de intercambio entre soluciones acuosas de cloruro de bario y sulfato de sodio.

$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow ? + ?$$

Si los iones de bario y los iones de sodio cambian de pareja para formar $BaSO_4$ y NaCl, la ecuación será

$$\underset{\text{cloruro de bario}}{BaCl_2(ac)} + \underset{\text{sulfato de sodio}}{Na_2SO_4(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sulfato de bario}}{BaSO_4} + 2\ \underset{\text{cloruro de sodio}}{NaCl}$$

¿Se formará un precipitado? Si examinamos la tabla 4.1 veremos que, aunque el NaCl es soluble, el $BaSO_4$ no lo es (los sulfatos de Sr^{2+}, Ba^{2+} y Pb^{2+} son insolubles). Por tanto, ocurrirá una reacción de intercambio y se precipitará sulfato de bario de la solución. La formación del precipitado se indica con (s) en la ecuación global (Figura 4.13). Como el NaCl es soluble, permanece en la solución.

$$BaCl_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ NaCl(ac)$$

Figura 4.13 Precipitación de sulfato de bario. La mezcla de soluciones acuosas de cloruro de bario ($BaCl_2$) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) forma un precipitado de sulfato de bario ($BaSO_4$). El otro producto de esta reacción de intercambio, cloruro de sodio (NaCl), es soluble y los iones Na^+ y Cl^- permanecen en solución. *(C.D. Winters)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.5 Reacciones de intercambio

Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos, decida si ocurrirá o no una reacción de intercambio y escriba una ecuación balanceada de las reacciones que sí ocurran.

(a) $AgNO_3$ y NaBr (b) $CaCl_2$ y $(NH_4)_3PO_4$ (c) KI y $MgCl_2$

Respuesta Se formarán precipitados en (a), AgBr, y en (b), $Ca_3(PO_4)_2$.

(a) $AgNO_3(ac) + NaBr(ac) \rightarrow AgBr(s) + NaNO_3(ac)$
(b) $3\ CaCl_2(ac) + 2\ (NH_4)_3PO_4(ac) \rightarrow 6\ NH_4Cl(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$
(c) No hay reacción; ambos productos son solubles.

Explicación En cada caso, considere cuáles combinaciones catión-anión pueden formarse y si los posibles compuestos se precipitarán o no.

(a) Una reacción de intercambio entre $AgNO_3$ y NaBr podría formar AgBr y $NaNO_3$.

La tabla 4.1 indica que el $NaNO_3$ es soluble (todos los nitratos son solubles) y permanece en solución, pero el AgBr no es soluble y por tanto se precipita.

$$AgNO_3(ac) + NaBr(ac) \longrightarrow AgBr(s) + NaNO_3(ac)$$

(b) El intercambio de Ca^{2+} y NH_4^+ forma $Ca_3(PO_4)_2$, que es insoluble, y deja el NH_4Cl en solución.

$$3\ CaCl_2(ac) + 2\ (NH_4)_3PO_4(ac) \longrightarrow 6\ NH_4Cl(ac) + Ca_3(PO_4)_2(s)$$

(c) No se forma precipitado porque todos los posibles productos, KCl y MgI_2, son solubles. Entonces, los cuatro iones (K^+, I^-, Mg^{2+} y Cl^-) permanecen en solución. No puede haber reacción de intercambio porque no se forma ningún producto que saque iones de la solución.

Práctica de resolución de problemas 4.5

Prediga los productos y escriba una ecuación química balanceada para la reacción de intercambio en solución acuosa de los siguientes compuestos iónicos. Use la tabla 4.1 para determinar las solubilidades, e indique en la ecuación si se forma o no un precipitado.
(a) $NiCl_2$ y NaOH (b) K_2CO_3 y $CaBr_2$

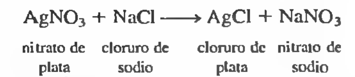
TABLA 4.1 **Reglas de solubilidad de compuesto iónicos**

Amonio, sodio, potasio; NH_4^+, Na^+, K^+	Todas las sales de amonio, sodio y potasio son solubles.
Nitratos, NO_3^-	Todos los nitratos son solubles.
Cloruros, Cl^-	Todos los cloruros son solubles excepto AgCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$.
Sulfatos, SO_4^{2-}	La mayor parte de los sulfatos son solubles; las excepciones incluyen $SrSO_4$, $BaSO_4$, y $PbSO_4$.
Cloratos, ClO_3^-	Todos los cloratos son solubles.
Percloratos, ClO_4^-	Todos los percloratos son solubles.
Acetatos, $CH_3CO_2^-$	Todos los acetatos son solubles.
Fosfatos, PO_4^{3-}	Todos los fosfatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Carbonatos, CO_3^{2-}	Todos los carbonatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Hidróxidos, OH^-	Todos los hidróxidos son insolubles, excepto los de NH_4^+, los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos), $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$; $Ca(OH)_2$ es ligeramente soluble.
Óxidos, O^{2-}	Todos los óxidos son insolubles, excepto los de los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Oxalatos, $C_2O_4^{2-}$	Todos los oxalatos son insolubles, excepto los de NH_4^+ y los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos).
Sulfuros, S^{2-}	Todos los sulfuros son insolubles, excepto los de NH_4^+, los elementos del Grupo 1A (cationes de metales alcalinos) y del Grupo 2A (MgS, CaS y BaS son poco solubles).

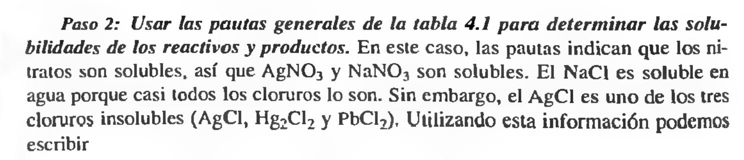
Ecuaciones iónicas netas

Al escribir ecuaciones para reacciones de intercambio en la sección anterior utilizamos ecuaciones globales. Sin embargo, hay otra forma de representar lo que realmente sucede. En cada caso en que se forma un precipitado, el producto que no precipitó permaneció en solución. Por tanto, sus iones estaban en solución como reactivo y permanecieron ahí después de la reacción (no formaron un precipitado). Tales iones se conocen comúnmente como **iones espectadores** porque, al igual que los espectadores en una obra de teatro o un juego, están presentes pero no participan en la acción. Por consiguiente, los iones espectadores pueden excluirse de la ecuación que representa el cambio químico que ocurre. Una ecuación que incluye sólo los símbolos o fórmulas de los iones en solución o los compuestos que sufren cambios se denomina **ecuación iónica neta.** Usaremos la reacción del NaCl acuoso con $AgNO_3$ para formar AgCl y $NaNO_3$ como ilustración de los pasos generales que se siguen para escribir una ecuación iónica neta.

Paso 1: Escribir la ecuación global balanceada utilizando las fórmulas correctas para los reactivos y productos.



$$AgNO_3 + NaCl \longrightarrow AgCl + NaNO_3$$



Paso 2: Usar las pautas generales de la tabla 4.1 para determinar las solubilidades de los reactivos y productos. En este caso, las pautas indican que los nitratos son solubles, así que $AgNO_3$ y $NaNO_3$ son solubles. El NaCl es soluble en agua porque casi todos los cloruros lo son. Sin embargo, el AgCl es uno de los tres cloruros insolubles (AgCl, Hg_2Cl_2 y $PbCl_2$). Utilizando esta información podemos escribir

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$$

Figura 4.14 Precipitación de cloruro de plata. La adición de cloruro de sodio acuoso, NaCl, a nitrato de plata acuoso, $AgNO_3$, da lugar a un precipitado blanco de cloruro de plata (AgCl) y a una solución acuosa de nitrato de sodio, $NaNO_3$. *(Larry Cameron)*

Paso 3: Reconocer que todos los compuestos iónicos solubles se disocian en sus iones componentes en solución acuosa.

$$AgNO_3(ac) \longrightarrow Ag^+(ac) + NO_3^-(ac)$$
$$NaCl(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$
$$NaNO_3(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Paso 4: Escribir una ecuación iónica completa con los iones en solución de cada compuesto soluble mostrado por separado.

$$Ag^+(ac) + NO_3^-(ac) + Na^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) + Na^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

Observe que el precipitado se representa con su fórmula completa.

Paso 5: Cancele los iones espectadores de cada miembro de la ecuación iónica completa para tener la ecuación iónica neta. Los iones sodio y nitrato son los iones espectadores en este ejemplo y los cancelamos de la ecuación iónica completa para tener la ecuación iónica neta (Figura 4.14).

Ecuación iónica completa:

$$Ag^+(ac) + \cancel{NO_3^-(ac)} + \cancel{Na^+(ac)} + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s) + \cancel{Na^+(ac)} + \cancel{NO_3^-(ac)}$$

Ecuación iónica neta:

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

Paso 6: ***Verifique que la suma de las cargas sea la misma en cada miembro de la ecuación iónica neta.*** La carga en cada miembro de una ecuación iónica neta debe ser la misma para que la ecuación esté correctamente balanceada. En la ecuación del paso 5 la suma de las cargas es cero en cada miembro $(1+\ +\ 1-) = 0$ en el miembro izquierdo; el AgCl es un compuesto iónico sin carga neta.

Si la carga no es la misma en ambos lados de una ecuación balanceada, se estarán creando o destruyendo electrones, lo cual es imposible según la ley de conservación de la materia.

Ejemplo de resolución de problemas 4.6 Ecuaciones iónicas netas

Escriba la ecuación iónica neta de la reacción que ocurre cuando se mezclan soluciones acuosas de sulfato de magnesio ($MgSO_4$) y oxalato de sodio ($Na_2C_2O_4$).

Respuesta $Mg^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \rightarrow MgC_2O_4(s)$

Explicación

Paso 1: Escribir la ecuación global balanceada.

$$MgSO_4 + Na_2C_2O_4 \longrightarrow MgC_2O_4 + Na_2SO_4$$

Paso 2: Determinar las solubilidades de los reactivos y productos. Las reglas de solubilidad de la tabla 4.1 indican que todos los reactivos y productos son solubles, con excepción del MgC_2O_4.

$$MgSO_4(ac) + Na_2C_2O_4(ac) \longrightarrow MgC_2O_4(s) + Na_2SO_4(ac)$$

Paso 3: Escribir ecuaciones para los compuestos solubles que se disocian en solución.

$$MgSO_4(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$
$$Na_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac)$$
$$Na_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

Paso 4: Escribir la ecuación iónica completa.

$$Mg^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ Na^+(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow MgC_2O_4(s) + 2\ Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

Pasos 5 y 6: Cancelar los iones espectadores; comprobar que la carga esté balanceada. Para crear la ecuación iónica neta cancelamos todos los iones espectadores de ambos miembros de la ecuación y verificamos que la suma de las cargas sea igual en cada miembro de la ecuación iónica neta.

Ecuación iónica neta: $Mg^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac) \longrightarrow MgC_2O_4(s)$

Carga neta $= (2+) + (2-) = 0$

Práctica de resolución de problemas 4.6

Escriba una ecuación balanceada para la reacción (si ocurre) entre cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos en solución acuosa. Luego escriba sus ecuaciones iónicas netas balanceadas.

(a) NaF y $Ca(CH_3COO)_2$ (CaF_2 es insoluble) (b) $(NH_4)_2S$ y $FeCl_2$

Ejercicio 4.4 Ecuaciones iónicas netas

Es posible que ocurra una reacción de intercambio en solución acuosa en la que ambos productos precipiten. Utilizando la tabla 4.1, identifique los reactivos y productos de una [illegible]

4.5 ÁCIDOS, BASES Y REACCIONES DE INTERCAMBIO

El tornasol es un colorante que se obtiene de ciertos líquenes. La fenolftaleína es un colorante sintético.

Los ácidos y las bases son dos clases importantes de compuestos, tan importantes que dedicaremos todo un capítulo a ellas (Capítulo 17). Aquí nos concentraremos en unas cuantas de sus propiedades generales y mostraremos cómo reaccionan entre sí los ácidos y las bases. Los ácidos tienen varias propiedades en común, y lo mismo sucede con las bases. Algunas propiedades de los ácidos tienen que ver con las propiedades de las bases. Las soluciones de ácidos cambian el color de algunos pigmentos de formas específicas: por ejemplo, todos los ácidos cambian el color del tornasol de azul a rojo y hacen que el colorante fenolftaleína se vuelva incoloro, pero las bases hacen que el tornasol rojo se vuelva azul y la fenolftaleína adquiera un color rosado. Si un ácido hizo rojo el tornasol, la adición de una base revertirá el efecto y hará que el tornasol vuelva a ser azul. Así, parece que los ácidos y bases son sustancias opuestas. Una base puede *neutralizar* el efecto de un ácido, y un ácido puede neutralizar el efecto de una base.

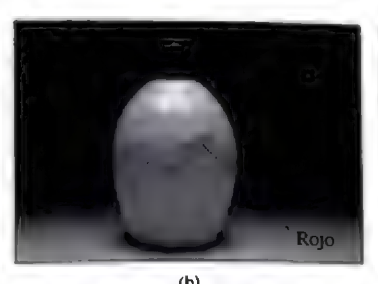
Los ácidos tienen otras propiedades características: tienen sabor agrio, producen burbujas de gas al reaccionar con la piedra caliza, y disuelven muchos metales al tiempo que producen un gas inflamable. Aunque en un laboratorio químico nunca deben probarse sustancias con el gusto, el lector seguramente habrá experimentado el sabor agrio de al menos un ácido: el vinagre, que es una solución de ácido acético en agua. Las bases, en cambio, tienen un sabor amargo. En vez de disolver los metales, las bases a menudo hacen que los iones metálicos formen compuestos insolubles que se precipitan de la solución. Tales precipitados pueden disolverse agregando un ácido, otro caso en el que un ácido contrarresta la propiedad de una base.

Las propiedades de los ácidos pueden explicarse por una característica que las moléculas de ácido tienen en común, y otra característica en común puede explicar las propiedades de las bases. Un **ácido** es cualquier sustancia que, disuelta en agua, incrementa la concentración de iones hidrógeno, H^+. Sin embargo, un ion H^+ "desnudo" no puede existir en el agua. Dado que es tan sólo un protón, H^+ es el ion más pequeño posible y es atraído fuertemente a cualquier carga negativa que haya cerca. El extremo de una molécula de agua que tiene el oxígeno tiene una carga negativa, así que el H^+ y el H_2O se combinan para formar H_3O^+, conocido como **ion hidronio.** En el capítulo 17 exploraremos la importancia del ion hidronio en la química ácido-base. Por ahora, representaremos el ion hidronio como $H^+(ac)$. Las propiedades que los ácidos tienen en común son las de los iones hidrógeno disueltos en agua.

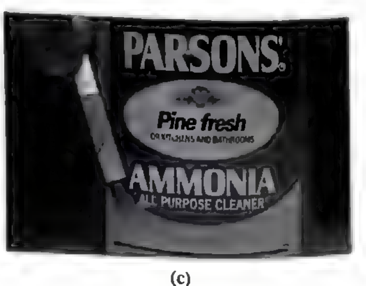
Uno de los ácidos más comunes es el ácido clorhídrico, que se ioniza en solución acuosa para formar iones hidrógeno y iones cloruro. (En la Tabla 4.2 se muestran otros ácidos comunes.) Puesto que el HCl se convierte totalmente en iones en solución acuosa, es un **electrólito fuerte** y se le clasifica como **ácido fuerte** (Figura 4.15a).

$$HCl(ac) \longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

(a)



(b)



(c)

Ácidos y bases. (a) Muchos alimentos comunes y productos para el hogar son ácidos o básicos. Los frutos cítricos contienen ácido cítrico, y el amoniaco casero y los limpiadores de hornos son básicos. (b) El ácido del jugo de limón vuelve rojo el papel tornasol azul, mientras que (c) el amoniaco casero vuelve azul el papel tornasol rojo. *(C.D. Winters)*

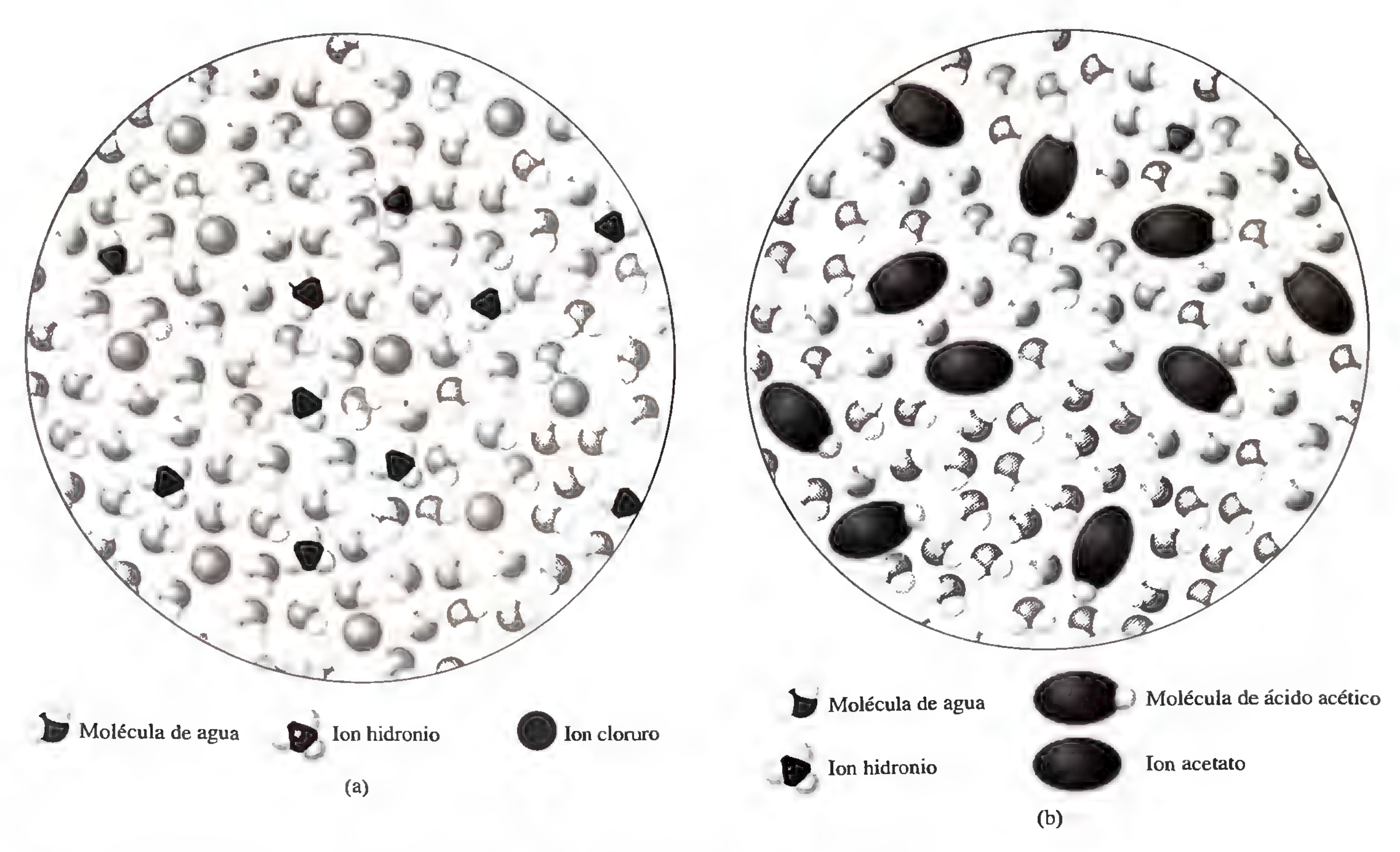


Figura 4.15 La ionización de ácidos en agua. (a) Un ácido fuerte como el ácido clorhídrico (HCl) se ioniza por completo en agua; todas las moléculas de HCl se ionizan para formar iones H_3O^+(ac) y Cl^-(ac). (b) Los ácidos débiles como el ácido acético (CH_3CO_2H) se ionizan muy poco en agua. Las moléculas de ácido acético no ionizadas sobrepasan por mucho en número a los iones H_3O^+ y $CH_3CO_2^-$ acuosos que se forman por la ionización de moléculas de ácido acético.

TABLA 4.2 Ácidos y bases comunes

Ácidos fuertes (electrólitos fuertes)		**Bases fuertes (electrólitos fuertes)**	
HCl	ácido clorhídrico	LiOH	hidróxido de litio
HNO_3	ácido nítrico	NaOH	hidróxido de sodio
H_2SO_4	ácido sulfúrico	KOH	hidróxido de potasio
$HClO_4$	ácido perclórico	$Ca(OH)_2$	hidróxido de calcio
HBr	ácido bromhídrico	$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario
HI	ácido yodhídrico	$Sr(OH)_2$	hidróxido de estroncio
Ácidos débiles (electrólitos débiles)		**Bases débiles (electrólitos débiles)**	
H_3PO_4	ácido fosfórico	NH_3	amoniaco
CH_3CO_2H	ácido acético		
H_2CO_3	ácido carbónico		

El grupo funcional orgánico $-CO_2H$ está presente en todos los ácidos orgánicos (Sección 17.2). Ya lo vimos antes como parte de los ácidos grasos que constituyen las grasas y aceites (← pag. 110).

Cuando el ácido acético se disuelve en agua, menos del 5% de las moléculas están ionizadas en cualquier momento. Dado que el ácido acético sólo se ioniza parcialmente en solución acuosa es un **electrólito débil** y se le clasifica como un **ácido débil** (Figura 4.15b).

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3CO_2H(ac)} \rightleftharpoons H^+(ac) + \underset{\text{ion acetato}}{CH_3CO_2^-(ac)}$$

La doble flecha en esta ecuación de la ionización del ácido acético indica una propiedad característica de los electrólitos débiles: establecen un *equilibrio dinámico* en solución, entre la formación de los iones y su recombinación. En el ácido acético, los iones hidrógeno y los iones acetato se recombinan para formar moléculas de CH_3CO_2H.

Algunos ácidos comunes, como el ácido sulfúrico, pueden producir más de 1 mol de iones H^+ por molécula de ácido:

$$\underset{\text{ácido sulfúrico}}{H_2SO_4(ac)} \longrightarrow H^+(ac) + \underset{\text{ion hidrógeno sulfato}}{HSO_4^-(ac)}$$

$$\underset{\text{ion hidrógeno sulfato}}{HSO_4^-(ac)} \rightleftharpoons H^+(ac) + \underset{\text{ion sulfato}}{SO_4^{2-}(ac)}$$

La primera reacción de ionización es prácticamente completa, por lo que el ácido sulfúrico se considera un electrólito fuerte (y por ende un ácido fuerte también). Sin embargo, el ion hidrógeno sulfato, al igual que el ácido acético, sólo se ioniza parcialmente, así que es un electrólito débil y también un ácido débil.

Una **base** es una sustancia que incrementa la concentración del **ion hidróxido**, OH^-, cuando se le disuelve en agua pura. Las propiedades que las bases tienen en común son las del ion $OH^-(ac)$. Los compuestos que contienen iones hidróxido, como el hidróxido de sodio o el hidróxido de potasio, son bases obvias. Como compuestos iónicos, son electrólitos fuertes y **bases fuertes.**

$$\underset{\substack{\text{electrólito fuerte}\\ \approx 100\%\ \text{disociación}}}{NaOH(s)} \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + \underset{\text{ion hidróxido}}{OH^-(ac)}$$

El amoniaco, NH_3, es otra base muy común. Aunque el compuesto no tiene un ion OH^- como parte de su fórmula, produce el ion al reaccionar con agua.

$$\underset{\substack{\text{amoniaco, base débil}\\ \text{y electrólito débil}}}{NH_3(ac) + H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\substack{\text{ion}\\ \text{amonio}}}{NH_4^+} + \underset{\substack{\text{ion}\\ \text{hidróxido}}}{OH^-}$$

En el equilibrio entre el NH_3 y los iones NH_4^+ y OH^-, sólo está presente una concentración pequeña de los iones, así que el amoniaco es un electrólito débil (< 5% ionizado) y una **base débil.**

Ejercicio 4.5 Ácidos y bases

(a) ¿Qué iones se producen cuando el ácido perclórico se disuelve en agua? (b) El hidróxido de calcio no es muy soluble en agua. Sin embargo, lo poco que se disuelve se disocia. ¿Qué iones se producen? Escriba una ecuación para la disociación del hidróxido de calcio

Reacciones de neutralización

Cuando se mezclan soluciones de un ácido fuerte y una base fuerte que sea un hidróxido metálico (por ejemplo, ácido clorhídrico e hidróxido de sodio), los iones en solución son el ion hidrógeno y el anión del ácido, el catión metálico y el ion hidróxido de la base:

Del ácido clorhídrico: H^+, Cl^-
Del hidróxido de sodio: Na^+, OH^-

Al igual que en las reacciones de precipitación, ocurrirá una reacción de intercambio si dos de estos iones pueden reaccionar entre sí para formar un compuesto que saque iones de la solución. En una reacción ácido-base, ese compuesto es el agua, H_2O.

Como ya se señaló, cuando un ácido y una base reaccionan, se neutralizan mutuamente. Esto sucede porque los iones hidrógeno del ácido reaccionan con los iones hidróxido de la base para formar agua. El agua producida es un compuesto molecular que no es ácido ni básico; es neutro. Si el agua se evapora de esta reacción ácido-base, queda un sólido que consiste en el catión de la base y el anión del ácido. El término general para esta clase de compuesto iónico es **sal.** En el caso del ácido clorhídrico más hidróxido de sodio, la sal es cloruro de sodio, y la evaporación del agua producida dejaría atrás la sal sólida.

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow \underset{(H_2O)}{HOH}(\ell) + NaCl(ac)$$

Así, la ecuación global para la reacción de un ácido y una base es

$$\text{ácido(ac)} + \text{base(ac)} \longrightarrow \underset{(H_2O)}{HOH}(\ell) + \text{sal(ac)}$$

Si representamos los ácidos en general con HX, las bases que son hidróxidos metálicos como (MOH), y la sal como MX, la ecuación se convierte en

$$\underset{\text{ácido}}{HX(ac)} + \underset{\text{base}}{MOH(ac)} \longrightarrow \underset{(H_2O)}{HOH(\ell)} + \underset{\text{sal}}{MX(ac)}$$

El lector deberá reconocer ésta como una reacción de intercambio en la que iones H^+ del ácido acuoso y los iones M^+ del hidróxido metálico intercambian "compañeros".

La sal específica que se forma depende del ácido y la base empleados. Por la ecuación general es evidente que la *sal se forma a partir del anión del ácido* (X^{n-}) *y el catión de la base* (M^{n+}). Por ejemplo, se forma cloruro de magnesio cuando se toma un antiácido comercial que contiene hidróxido de magnesio, para neutralizar el exceso de ácido clorhídrico en el estómago.

$$\underset{\text{ácido clorhídrico}}{2\,HCl(ac)} + \underset{\text{hidróxido de magnesio}}{Mg(OH)_2(ac)} \longrightarrow 2\,H_2O(\ell) + \underset{\text{cloruro de magnesio}}{MgCl_2(ac)}$$

Los ácidos orgánicos, como el ácido acético y el ácido propiónico, que contienen el grupo funcional ácido $-CO_2H$, también neutralizan bases para formar sales. La reacción del ácido propiónico, $CH_3CH_2CO_2H$, e hidróxido de sodio produce la sal propionato de sodio, $NaCH_3CH_2CO_2$, que contiene iones sodio (Na^+) y iones propionato $CH_3CH_2CO_2^-$.

$$\underset{\text{ácido propiónico}}{CH_3CH_2CO_2H(ac)} + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + \underset{\text{propionato de sodio}}{NaCH_3CH_2CO_2(ac)}$$

El propionato de sodio se usa mucho como conservador de alimentos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.7 Ácidos, bases y sales

Identifique la base y el ácido que podrían utilizarse para formar cada una de las sales siguientes.
(a) $NaNO_3$ (b) Cs_3PO_4

Respuesta
(a) Hidróxido de sodio (NaOH) y ácido nítrico (HNO_3); (b) hidróxido de cesio (CsOH) y ácido fosfórico (H_3PO_4).

Explicación
(a) Las sales se forman a partir del catión de una base y el anión de un ácido. El $NaNO_3$ contiene iones sodio y nitrato; el Na^+ se deriva de la base NaOH, y el NO_3^- proviene del ácido nítrico, HNO_3. La reacción de NaOH y HNO_3 produce nitrato de sodio (y agua).

$$NaOH(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow NaNO_3(ac) + H_2O(\ell)$$

(b) El fosfato de cesio se forma a partir de iones cesio (Cs^+) y iones fosfato (PO_4^{3-}) que provienen del hidróxido de cesio (CsOH) y del ácido fosfórico (H_3PO_4), respectivamente.

$$3\ CsOH(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow Cs_3PO_4(ac) + 3\ H_2O(\ell)$$

Práctica de resolución de problemas 4.7

Identifique el ácido y la base que forman
(a) $MgSO_4$; (b) $SrCO_3$.

Ecuaciones iónicas netas para reacciones ácido-base

Al igual que en las reacciones de precipitación, podemos escribir ecuaciones iónicas netas para las reacciones ácido-base. Esto no debe sorprendernos porque tanto las reacciones de precipitación como las de neutralización ácido-base son reacciones de intercambio.

Consideremos la reacción que se dio antes entre el hidróxido de magnesio y el ácido clorhídrico para aliviar el exceso de ácido estomacal (HCl).

Primero escribimos la ecuación balanceada global correcta, utilizando las fórmulas correctas para los reactivos y productos.

$$2\ HCl(ac) + Mg(OH)_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + MgCl_2(ac)$$

Ahora reconocemos que el ácido y la base proporcionan iones hidrógeno y iones hidróxido, respectivamente. En este caso las reacciones son

Aunque el hidróxido de magnesio no es muy soluble, lo poco que se disuelve se disocia por completo.

$$2\ HCl(ac) \longrightarrow 2\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac)$$

y

$$Mg(OH)_2(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$$

Observe que conservamos los coeficientes de la ecuación global balanceada (primer paso).

Ahora utilizamos esta información para escribir una ecuación iónica completa. Para hacerlo, recuerde que el catión de la base y el anión del ácido forman la sal, en este caso $MgCl_2$. También usamos la tabla 4.1 para verificar la solubilidad de la sal. En este caso, averiguamos que el cloruro de magnesio es soluble, así que los iones Mg^{2+} y Cl^- permanecen en solución. La ecuación iónica completa es

$$\cancel{Mg^{2+}}(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ \cancel{Cl^-}(ac) \longrightarrow \cancel{Mg^{2+}}(ac) + 2\ \cancel{Cl^-}(ac) + 2\ H_2O(\ell)$$

Si cancelamos los iones espectadores de ambos miembros de la ecuación iónica completa obtendremos la ecuación iónica neta. En este caso los iones magnesio y cloruro son los iones espectadores. Si los quitamos, nos queda la ecuación iónica neta:

$$2\ H^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$$

o simplemente

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Ésta es la ecuación iónica neta para la reacción de neutralización entre un ácido fuerte y una base fuerte que produce una sal soluble. Observe que, como siempre, *se conserva la carga* en la ecuación iónica neta. En el miembro izquierdo, (1+) + (1−) = 0; el agua no tiene carga neta.

Ejercicio 4.6 Neutralización y ecuaciones iónicas netas

Escriba ecuaciones iónicas completas balanceadas y ecuaciones iónicas netas para las reacciones de neutralización de los siguieotes ácidos y bases:
(a) HCl y KOH; (b) $Ba(OH)_2$ y H_2SO_4 (Recuerde que el ácido sulfúrico se disocia para dar 2 mol de H^+ por mol de ácido sulfúrico.); (c) CH_3CO_2H y $Ca(OH)_2$.

Ejercicio 4.7 Ecuaciones iónicas netas y antiácidos

Los antiácidos comerciales Maalox, Di-Gel tabletas, y Mylanta contienen hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio que reaccionan con el exceso de ácido clorhídrico en el estómago. Escriba ecuaciones iónicas completas balanceadas y ecuaciones iónicas netas para la reacción calmante de neutralización del hidróxido con HCl.

Figura 4.16 Reacción de carbonato de calcio con un ácido. Un trozo de coral que en gran parte consiste en carbonato de calcio, $CaCO_3$, reacciona rápidamente con ácido clorhídrico para dar CO_2 gaseoso y cloruro de calcio acuoso. *(C.D. Winters)*

4.6 REACCIONES QUE FORMAN GASES

La formación de un gas es el tercer factor que causa la ocurrencia de reacciones de intercambio. El escape del gas impulsa la reacción de formación de productos a partir de los reactivos. En muchas reacciones de intercambio que forman gases intervienen ácidos.

La formación de precipitados y la eliminación de iones por la fórmula de una sustancia molecular como el agua son los otros dos factores que impulsan las reacciones de intercambio.

La reacción de los carbonatos metálicos con ácidos es un excelente ejemplo de reacción de intercambio que forma gases (Figura 4.16).

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2CO_3(ac)$$
$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Una sal y H_2CO_3 (ácido carbónico) *siempre* son los productos de la reacción entre un ácido y un carbonato metálico, y su formación ilustra el patrón de reacción de intercambio. Sin embargo, el ácido carbónico es inestable y una buena parte de él se convierte rápidamente en agua y CO_2 gaseoso. Si la reacción se efectúa en un recipiente abierto, la mayor parte del gas burbujea y escapa de la solución.

Siempre se libera dióxido de carbono cuando un ácido reacciona con un carbonato o con un hidrógeno carbonato metálicos. Por ejemplo, el exceso de ácido clorhídrico en el estómago se neutraliza ingiriendo antiácidos comerciales como el Alka-Seltzer ($NaHCO_3$), Tums ($CaCO_3$) o Di-Gel líquido ($MgCO_3$). Tomar Alka-Seltzer o Tums para aliviar el exceso de ácido estomacal produce las siguientes reacciones útiles.

Alka-Seltzer: $$NaHCO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Tums: $$CaCO_3(ac) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

El dióxido de carbono liberado a veces produce un eructo.

Las ecuaciones iónicas netas para estas dos reacciones son:

$$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

$$CO_3^{2-}(ac) + 2\,H^+(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

Los ácidos también sufren reacciones de intercambio con sulfitos o sulfuros metálicos para producir los malolientes gases SO_2 o H_2S, respectivamente. Con los sulfitos, el producto inicial es el ácido sulfuroso que, al igual que el ácido carbónico, se descompone rápidamente.

$$CaSO_3(ac) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2SO_3(ac)$$
$$H_2SO_3(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + SO_2(g)$$

$$Na_2S(ac) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow 2\,NaCl(ac) + H_2S(g)$$

Ejercicio 4.8 Reacciones que forman gases

Prediga los productos y escriba la ecuación global balanceada y la ecuacion iónica neta para cada una de las siguientes reacciones que generan gases.

(a) $Na_2CO_3(ac) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$
(b) $FeS(s) + HCl \rightarrow$
(c) $K_2SO_3(ac) + HCl$

Ejercicio 4.9 Clasificación de reacciones de intercambio

Identifique cada una de las reacciones de intercambio siguientes como reacción de precipitación, reacción ácido-base o reacción formadora de gases. Prediga los productos de cada reacción y escriba una ecuación global balanceada para la reacción.

(a) $NiCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$
(b) $Sr(OH)_2(s) + HNO_3(ac) \rightarrow$
(c) $BaCl_2(ac) + Na_2C_2O_4(ac) \rightarrow$
(d) $PbCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$

4.7 REACCIONES DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN

Ahora pasamos a las reacciones de oxidación-reducción, que se clasifican no por algún patrón de reacción específico, sino por lo que pasa con los electrones en el nivel de nanoescala como resultado de la reacción. Prácticamente todas las reacciones se pueden clasificar como reacciones de oxidación-reducción o reacciones en las que no hay oxidación-reducción.

Los términos "oxidación" y "reducción" provienen de reacciones que se han conocido desde hace siglos. Las civilizaciones antiguas aprendieron a transformar los óxidos y los sulfuros metálicos en metal, es decir, a *reducir* minerales a metal. Por ejemplo, la cassiterita u óxido de estaño(IV), SnO_2, es una mena de estaño que se descubrió en la Gran Bretaña hace siglos y que con mucha facilidad se reduce a estaño al calentarla con carbono

El SnO_2 pierde oxígeno y se reduce

$$SnO_2(s) + 2\,C(s) \longrightarrow Sn(s) + 2\,CO(g)$$

El C es el agente de la reducción

En esta reacción el carbono es el agente que logra la reducción del mineral de estaño a estaño metálico, por lo que decimos que el carbono es el **agente reductor.**

Cuando el SnO_2 se reduce con carbono, se le quita oxígeno al estaño y se le agrega al carbono, que se "oxida" por la adición de oxígeno. De hecho, *cualquier proceso en el que se añade oxígeno a otra sustancia es una oxidación*. Éste también es un proceso que se conoce desde hace siglos. En la reacción con magnesio, el oxígeno es el **agente oxidante** porque es el agente responsable por la oxidación.

El Mg se combina con oxígeno y se oxida.

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,MgO(s)$$

El O_2 es el agente de la oxidación.

Las observaciones experimentales que acabamos de bosquejar nos llevan a varias conclusiones fundamentales: (a) Si una sustancia se oxida, se debe reducir otra sustancia en la misma reacción. Por esta razón, nos referimos a tales reacciones como **reacciones de oxidación-reducción** o **reacciones redox.** (b) El agente reductor se oxida, y el agente oxidante se reduce. (c) La oxidación es el inverso de la reducción. Por ejemplo, las reacciones que acabamos de describir muestran que la adición de oxígeno es oxidación y la eliminación del mismo es reducción.

Reacciones redox y transferencia de electrones

Muchas reacciones de oxidación y reducción implican la transferencia directa de electrones de un reactivo a otro. Cuando una sustancia *acepta electrones*, se dice que se **reduce.** El lenguaje es descriptivo porque en una reducción hay una disminución en la carga eléctrica real o aparente de un átomo de la sustancia cuando recibe electrones. En la siguiente ecuación iónica neta, Ag^+ se reduce a Ag(s), que no tiene carga), aceptando electrones del cobre metálico. Puesto que el cobre metálico proporciona los electrones y hace que el ion Ag^+ se reduzca, el Cu es el agente reductor (Figura 4.17).

Figura 4.17 Oxidación de cobre metálico por el ion plata. Se moldeó alambre de cobre para formar un "árbol" enrollando tramos cortos alrededor de un "tronco" central. El árbol se sumergió en una solución de nitrato de plata, $AgNO_3$. Con el tiempo, el cobre reduce los iones Ag^+ a cristales de plata metálica, y el cobre metálico se oxida a iones Cu^{2+}, dando una coloración azul a la disolución. *(C.D. Winters)*

El Ag^+ acepta electrones y se reduce a Ag: El Ag^+ es el agente oxidante.

$+2e^-$ del Cu

$$2\,Ag^+(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2\,Ag(s) + Cu^{2+}(ac)$$

$-2e^-$ al Ag

El Cu dona electrones y se oxida a Cu^{2+}: El Cu es el agente reductor.

Cuando una sustancia *cede electrones*, se dice que se **oxida.** En la **oxidación,** la carga eléctrica real o aparente de un átomo de la sustancia aumenta cuando cede electrones. En nuestro ejemplo, el cobre metálico libera electrones al pasar a Cu^{2+}; su carga eléctrica aumentó, y se dice que se oxidó. Para que esto suceda, debe haber algo dispuesto a aceptar los electrones que el cobre ofrece. En este caso Ag^+ es el que acepta los electrones y su carga se reduce (a cero en el elemento). Por ello, Ag^+ es el "agente" que hace que el Cu metálico se oxide, así que Ag^+ es el agente oxidante.

Figura 4.18 $Mg(s) + O_2(g)$. Un trozo de lisión de magnesio arde en aire, oxidando el metal al óxido de magnesio MgO, que es un sólido blanco. *(C.D. Winters)*

En toda reacción de oxidación-reducción, algo se reduce (y por tanto es el agente oxidante) y algo se oxida (y por tanto es el agente reductor).

En la reacción entre el magnesio y el oxígeno (Figura 4.18), el oxígeno gana electrones al convertirse en el ion óxido. La carga de los átomos de O cambia de 0 a −2.

El Mg libera $2e^-$ por átomo;
El Mg se oxida y es el agente reductor.

$$2\,Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,[Mg^{2+}, O^{2-}]$$

El O_2 gana $4e^-$ por molécula;
El O_2 se reduce y es el agente oxidante.

En la misma reacción, el magnesio es el agente reductor porque pierde dos electrones por átomo al formar el ion Mg^{2+}. Todas las reacciones redox se pueden analizar de forma similar. Aprenderemos un sistema de contabilidad formal para este tipo de análisis en la sección 4.8.

Oxidación es la pérdida de electrones. $X \rightarrow X^+ + e^-$
X pierde uno o más electrones, se oxida, y es el agente reductor (reduce alguna otra cosa).

Reducción es la ganancia de electrones. $Y + e^- \longrightarrow Y^-$
Y gana uno o más electrones, se reduce, y es el agente oxidante (oxida alguna otra cosa).

Agentes oxidantes y reductores comunes

Al igual que el oxígeno, los halógenos (F_2, Cl_2, Br_2 e I_2) siempre son agentes oxidantes en sus reacciones con los metales y con la mayor parte de los no metales (por ejemplo, la reacción del sodio metálico con cloro).

El Na libera $1e^-$ por átomo;
El Na se oxida y es el agente reductor.

$$2\,Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\,[Na^+, Cl^-]$$

El Cl_2 gana $2e^-$ por molécula;
El Cl_2 se reduce y es el agente oxidante.

Aquí el sodio está inicialmente como el elemento, pero termina como el ion Na^+ después de combinarse con el cloro. Así pues, el sodio se oxida y es el agente reductor. El cloro acaba como Cl^-; al adquirir dos electrones por molécula de Cl_2, se reduce y por ende es el agente oxidante.

Cuando los halógenos se combinan con metales a menudo terminan como iones halogenuro, X^- (es decir, como F^-, Cl^-, Br^- o I^-) en el producto. Por tanto, al igual que el oxígeno, los halógenos son agentes oxidantes en sus reacciones con los metales.

Reacción de reducción

$$X_2 + 2e^- \longrightarrow 2\,X^-$$

agente oxidante

Esto es, un halógeno siempre oxida a un metal para dar un halogenuro metálico (o bien, un metal siempre reduce un halógeno a un halogenuro), y la fórmula del producto se puede predecir a partir de la carga del ion metálico y la carga del halogenuro. Los halógenos, en orden decreciente según su capacidad oxidante, son:

Agente oxidante	Producto de reducción normal
F_2	F^-
Cl_2	Cl^-
Br_2	Br^-
I_2	I^-

El cloro se utiliza ampliamente como agente oxidante en el tratamiento del agua, tanto potable como de desecho. Un contaminante común del agua es el sulfuro de hidrógeno, H_2S, que podría provenir de la descomposición de materia orgánica o de depósitos minerales subterráneos. El sulfuro de hidrógeno confiere un olor de huevos podridos, en extremo desagradable, al agua, pero el cloro oxida el H_2S a azufre elemental, que es insoluble y se elimina fácilmente.

$$8\,Cl_2(g) + 8\,H_2S(ac) \longrightarrow S_8(s) + 16\,HCl(ac)$$

La oxidación y reducción ocurren fácilmente cuando un agente oxidante fuerte entra en contacto con un agente reductor fuerte. Conocer los agentes oxidantes y reductores fáciles de reconocer nos permite predecir que ocurrirá una reacción cuando se combinen, y en algunos casos predecir los productos. La tabla 4.3 y los siguientes puntos ofrecen algunas pautas.

- Si algo se combinó con oxígeno, se oxidó. En el proceso el oxígeno, O_2, se transforma en el ion óxido, O^{2-} (como en un óxido metálico) por la adición de electrones, o se combina en una molécula como CO_2 o H_2O (como sucede en la reacción de combustión de un hidrocarburo). Por tanto, el oxígeno se reduce. Puesto que para ello debió haber aceptado electrones, el oxígeno es un agente oxidante, y es relativamente fuerte.
- Si algo se combinó con un halógeno, se oxidó. En el proceso el halógeno, X_2, se habrá convertido en iones halogenuros, X^-, por la adición de electrones, o se habrá combinado en una molécula como HCl. Por tanto, el halógeno se reduce, y es un agente oxidante. Entre los halógenos, el flúor y el cloro son agentes oxidantes especialmente fuertes.

TABLA 4.3 Agentes oxidantes y reductores comunes

Agente oxidante	Producto de reacción	Agente reductor	Producto de reacción
O_2(oxígeno)	O^{2-}(ion óxido)	H_2(hidrógeno)	H^+ (ion hidrógeno) o H combinado en H_2O
F_2, Cl_2, Br_2 o I_2 (halógenos)	F^-, Cl^-, Br^- o I^- (ion halogenuro)	*M*, metales como Na, K, Fe, o Al	M^{n+}, iones metálicos como Na^+, K^+ o Al^{3+}
HNO_3 (ácido nítrico)	Óxido de nitrógeno como NO y NO_2	C (carbono), se usa para reducir óxidos metálicos	CO y CO_2
$Cr_2O_7^{2-}$ (ion dicromato)	Cr^{3+}(ion cromo(III)), en solución ácida		
MnO_4^- (ion permanganato)	Mn^{2+} (ion manganeso(II)), en solución ácida		

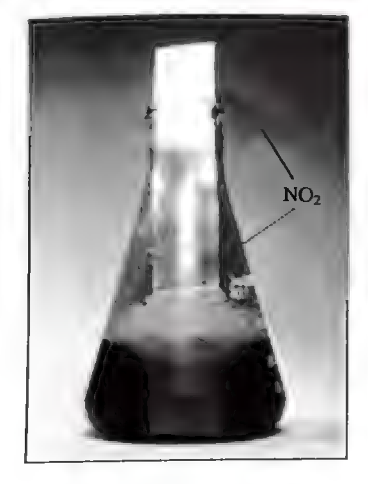


Figura 4.19 Cu(s) + HNO_3(ac). El cobre reacciona vigorosamente con ácido nítrico concentrado para dar NO_2 gaseoso, de color pardo. *(C.D. Winters)*

Hay excepciones a la pauta de que los metales siempre tienen carga positivo en los compuestos. Sin embargo, es casi segura que el lector no encontrará tales excepciones en un curso de químico introductorio.

- Si un metal se combina con algo, se habrá oxidado. En el proceso, el metal habrá perdido electrones, casi siempre para formar un ion positivo (como en los óxidos o halogenuros metálicos, por ejemplo).

Reacción de oxidación

$$\underset{\text{agente reductor}}{\mathrm{M}} \longrightarrow \mathrm{M}^{n+} + ne^-$$

Por tanto, el metal (un donador de electrones) se habrá oxidado y habrá actuado como agente reductor. La mayor parte de los metales son agentes reductores más o menos buenos, y aquéllos como el sodio, magnesio y aluminio de los grupos 1A, 2A y 3A son particularmente buenos.

- En la tabla 4.3 se enumeran otros agentes oxidantes y reductores comunes, y algunos de ellos se describen más adelante. Cuando uno de estos agentes interviene en una reacción, es muy probable que se trate de una reacción redox. (El ácido nítrico puede ser una excepción; además de ser un buen agente oxidante, es un ácido y funciona únicamente en este papel en reacciones como la descomposición de un carbonato metálico o la neutralización de un hidróxido.)

La figura 4.19 ilustra uno de los mejores agentes oxidantes, el ácido nítrico concentrado, HNO_3. Aquí el ácido oxida al cobre metálico para dar nitrato de cobre(II), y el ácido se reduce al gas color pardo NO_2. La ecuación iónica neta de la reacción es

$$\underset{\text{agente reductor}}{\mathrm{Cu(s)}} + \underset{\text{agente oxidante}}{2\,\mathrm{NO_3^-(ac)}} + 4\,\mathrm{H^+(ac)} \longrightarrow \mathrm{Cu^{2+}(ac)} + 2\,\mathrm{NO_2(g)} + 2\,\mathrm{H_2O}(\ell)$$

Es evidente que el metal es el agente reductor, ya que es la sustancia que se oxida. De hecho, los agentes reductores más comunes en el laboratorio son metales. Algunos iones metálicos como Fe^{2+} también pueden ser agentes reductores porque se pue-

den oxidar a iones con carga más alta. El ion Fe^{2+} acuoso reacciona fácilmente con el fuerte agente oxidante MnO_4^-, el ion permanganato. El ion Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+}, y el ion MnO_4^- se reduce al ion Mn^{2+}.

$$5\ Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8\ H^+(ac) \longrightarrow 5\ Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

El carbono puede reducir muchos óxidos metálicos a metales, y se le utiliza ampliamente en la industria metalúrgica como agente reductor. Por ejemplo, el titanio se produce tratando un mineral que contiene óxido de titanio(IV) con carbono y cloro.

$$TiO_2(s) + C(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(\ell) + CO_2(g)$$

En realidad, el carbono reduce el óxido a titanio metálico, y luego el cloro lo oxida a cloruro de titanio(IV). Puesto que el $TiCl_4$ se puede convertir fácilmente en gas, se le puede sacar de la mezcla de reacción y recuperar. Posteriormente, el $TiCl_4$ se reduce con otro metal, como magnesio, para dar titanio metálico.

$$TiCl_4(\ell) + 2\ Mg(s) \longrightarrow Ti(s) + 2\ MgCl_2(s)$$

Por último, el H_2 gaseoso es un agente reductor común, ampliamente utilizado en el laboratorio y en la industria. Por ejemplo, el H_2 reduce rápidamente el óxido de cobre(II) a cobre metálico (Figura 4.20).

$$\underset{\text{agente reductor}}{H_2(g)} + \underset{\text{agente oxidante}}{CuO(s)} \longrightarrow Cu(s) + H_2O(g)$$

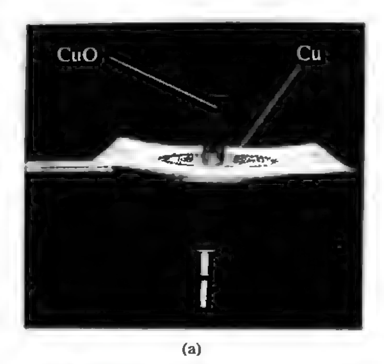
El balanceo de ecuaciones para las reacciones de los metales con oxígeno y con halógenos, o de los óxidos metálicos con hidrógeno, suele ser sencillo; el lector deberá poder predecir el resultado de tales reacciones y balancear las ecuaciones. Sin embargo, es un poco más difícil balancear reacciones en las que intervienen especies como HNO_3, $Cr_2O_7^{2-}$ y MnO_4^-, y no le pediremos que lo haga todavía.

Es *importante* tener presente que puede ser peligroso mezclar un agente oxidante fuerte con un agente reductor fuerte; podría ocurrir una reacción violenta, o incluso una explosión. Las sustancias químicas ya no se guardan en los anaqueles de los laboratorios en orden alfabético, porque tal ordenamiento podría colocar un agente oxidante fuerte junto a un agente reductor fuerte. Los desinfectantes químicos para albercas, a base de cloro y que son fuertes agentes oxidantes, no deben almacenarse en las ferreterías o en las cocheras junto a materiales que se oxiden fácilmente.

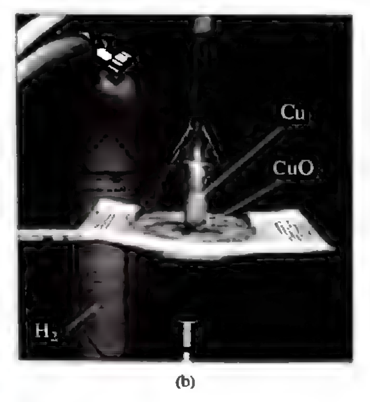
Ejercicio 4.10 Reacciones de oxidación-reducción

Decida cuáles de las siguientes reacciones son de oxidación-reducción. En cada caso, explique su decisión e identifique los agentes oxidantes y reductores.

(a) $NaOH(ac) + HNO_3(ac) \rightarrow NaNO_3(ac) + H_2O(\ell)$
(b) $4\ Cr(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow 2\ Cr_2O_3(s)$
(c) $NiCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \rightarrow NiCl_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
(d) $Cu(s) + Cl_2(g) \rightarrow CuCl_2(s)$



(a)



(b)

Figura 4.20 Reducción de óxido de cobre con hidrógeno. (a) Un trozo de cobre se calentó en aire para formar una película de óxido de cobre(II) negro en su superficie. (b) Cuando el cobre metálico caliente, con su recubrimiento de CuO, se coloca en una corriente de hidrógeno gaseoso (del tanque que está atrás), el óxido se reduce a cobre metálico, y se forma agua como subproducto. *(C.D. Winters)*

4.8 NÚMEROS DE OXIDACIÓN Y REACCIONES REDOX

Se ha inventado un sistema de contabilidad arbitrario para seguir la pista a los electrones en las reacciones redox. El sistema extiende el caso obvio de oxidación y reducción en el que átomos neutros se convierten en iones, a reacciones en las que los cambios son menos obvios. El sistema se diseñó de modo que *los números de oxida-*

TABLA 4.4 Cómo reconocer las reacciones de oxidación-reducción

	Oxidación	Reducción
En términos de oxígeno	Ganancia de oxígeno	Pérdida de oxígeno
En términos de halógeno	Ganancia de halógeno	Pérdida de halógeno
En términos de electrones	Pérdida de electrones	Ganancia de electrones
En términos de números de oxidación	Aumento del número de oxidación	Disminución del número de oxidación

ción siempre cambien en las reacciones redox. Así, la oxidación y la reducción se pueden determinar como se muestra en la tabla 4.4

Un **número de oxidación** compara la carga de un átomo no combinado con su carga real o su carga relativa en un compuesto. Todos los átomos neutros tienen el mismo número de protones y electrones, así que no tienen carga neta. Cuando átomos de sodio metálico (carga neta 0) se combinan con átomos de cloro (carga neta 0) para formar cloruro de sodio, cada átomo de sodio pierde un electrón para formar ion sodio, Na^+, y cada átomo de cloro gana un electrón para formar un ion cloruro, Cl^-. Por tanto, el Na^+ tiene un número de oxidación de $+1$ porque tiene un electrón *menos* que un átomo de sodio, y el Cl^- tiene un número de oxidación de -1 porque tiene un electrón *más* que un átomo de cloro. Los números de oxidación de los átomos en los compuestos moleculares se asignan *como si* se transfirieran por completo los electrones para formar iones. En el tricloruro de fósforo (PCl_3), por ejemplo, se asigna al cloro un número de oxidación de -1 aunque no es un ion Cl^-; el cloro está unido directamente al fósforo. Se considera que los átomos de cloro del PCl_3 "poseen" más electrones que en el Cl_2.

La forma en que los electrones participan en la unión de los átomos dentro de las moléculas es el tema del capítulo 9.

Los números de oxidación también se denominan estados de oxidación.

Podemos usar el siguiente conjunto de reglas para determinar números de oxidación:

Regla 1: El número de oxidación de un átomo de un elemento puro es 0. Cuando los átomos no están combinados con los de cualquier otro elemento (por ejemplo, oxígeno en O_2, azufre en S_8, hierro en Fe metálico o cloro en Cl_2), el número de oxidación es 0.

Regla 2: El número de oxidación de un ion monoatómico es igual a su carga. Así, el número de oxidación de Cu^{2+} es $+2$; el de S^{2-} es -2.

Rule 3: Algunos elementos tienen el mismo número de oxidación en casi todos sus compuestos y pueden servir como referencia para determinar los números de oxidación de otros elementos en los compuestos.

(a) El hidrógeno tiene un número de oxidación de $+1$, a menos que esté combinado con un metal, en cuyo caso su número de oxidación es -1.

(b) El flúor tiene un número de oxidación de -1 en todos sus compuestos.

(c) En casi todos sus compuestos, el oxígeno tiene un número de oxidación de -2. Los peróxidos, como el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, son excepciones en las que el número de oxidación del oxígeno es -1 (y el del hidrógeno es $+1$).

(d) En los compuestos binarios (compuestos de dos elementos), los átomos de elementos del Grupo VIA (Grupo 16) (O, S, Se, Te) tienen un número de oxidación de -2, excepto cuando están combinados con oxígeno o con halógenos.

Regla 4: La suma de los números de oxidación en un compuesto neutral es 0; la suma de los números de oxidación en un ion poliatómico es igual a la carga del ion. Por ejemplo, en el SO_2, el número de oxidación del oxígeno es -2; al haber dos átomos de O, el total para el oxígeno es -4. Puesto que la suma de los números de oxidación debe ser igual a cero, el número de oxidación del azufre debe ser $+4$: $(+4) + 2(-2) = 0$. En SO_3^{2-}, la carga neta es $2-$, la carga del ion poliatómico sul-

fito. Puesto que cada oxígeno tiene −2, el número de oxidación del azufre en el sulfito debe ser de +4: (+4) + 3(−2) = −2.

$$\overset{+4\ -6}{(SO_3^{2-})^{2-}}$$
(3 × −2)

Apliquemos ahora estas reglas a las ecuaciones de reacciones de combinación y desplazamiento sencillas en las que intervienen el oxígeno y el azufre.

Combinación: $\overset{0}{S_8}(s) + 8\ \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow 8\ \overset{+4\ -4}{SO_2}(g)$ (2 × −2)

Combinación: $\overset{+2-2}{ZnS}(s) + 2\ \overset{0}{O_2}(ac) \longrightarrow \overset{+2\ +6\ -8}{ZnSO_4}(ac)$ (4 × −2)

Desplazamiento: $\overset{+2\ 2-}{Cu_2S}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow 2\ \overset{0}{Cu}(s) + \overset{+4\ -4}{SO_2}(g)$ (2 x + 1) (2 x − 2)

Éstas son reacciones de oxidación-reducción, pues es obvio que *hubo un cambio en los números de oxidación de los átomos, de los reactivos a los productos.* Ésa es una forma de saber si una reacción es de oxidación-reducción.

Debe ser evidente, por los ejemplos anteriores, que *toda reacción en la que un elemento reacciona para formar un compuesto es una reacción redox.* El número de oxidación del elemento debe aumentar o disminuir respecto a su valor original de cero. Todas las reacciones de combinación y de desplazamiento en las que un elemento desplaza a otro son reacciones redox.

El problema de desafío conceptual PC-4.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Esas reacciones de descomposición en las cuales se producen gases,también son reacciones redox. Se utilizan millones de toneladas de nitrato de amonio, NH_4NO_3, como fertilizante para suministrar nitrógeno asimilable a los cultivos. El nitrato de amonio se emplea también como explosivo ya que por calentamiento se descompone. En 1947 un cargamento de NH_4NO_3 en ruta para ser utilizado como fertilizante fue detonado accidentalmente en un buque en Texas City, en la bahía de Texas, volando la embarcación y los edificios adyacentes, lo que causó la muerte a 570 personas.

$$2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Al igual que otros explosivos, el nitrato de amonio contiene un elemento con dos números de oxidación distintos, por lo que en cierto modo tiene un agente oxidante y uno reductor en el mismo compuesto. El nitrógeno del nitrato de amonio tiene dos números de oxidación distintos. Si recordamos que el nitrato de amonio contiene iones amonio (NH_4^+) y iones nitrato (NO_3^-), podremos determinar esos números:

El nitrato de amonio se usó en la bomba que destruyó el Edificio Federal en Oklahoma City, Oklahoma, en 1995.

$$\overset{-3\ +4}{[NH_4]^+} \qquad \overset{+5\ -6}{[NO_3]^-}$$
(4 × +1) (3 × −2)

Observe que el nitrógeno es -3 en el ion amonio y $+5$ en el ion nitrato. Por tanto, en la descomposición del nitrato de amonio a N_2, el N del ion amonio es oxidado de -3 a 0 , y este ion amonio es el agente reductor. El N del ion nitrato es reducido de $+5$ a 0 , así que el ion nitrato es el agente oxidante.

Ejemplo de resolución de problemas 4.8 Aplicación de los números de oxidación

Henry Cavendish descubrió el hidrógeno en 1671 haciendo gotear ácido sulfúrico hacia el interior del cañón de un arma de fuego.

$$Fe(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow FeSO_4(ac) + H_2(g)$$

Asigne números de oxidación a cada átomo de esta ecuación. Identifique lo que se oxidó y lo que se redujo.

Respuesta

$$\overset{0}{Fe}(s) + \overset{+2\ +6\ -8}{H_2SO_4}(ac) \longrightarrow \overset{+2\ +6\ -8}{FeSO_4}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

El Fe se oxidó; el H^+ se redujo.

Explicación Puesto que el hierro está en su estado elemental como reactivo, su número de oxidación es 0 (Regla 1). La misma regla aplica al producto H_2: el H tiene un número de oxidación de 0.

En el caso del ácido sulfúrico, lo primero que hacemos es reconocer que se trata de un compuesto y no tiene carga neta (Regla 4). Por tanto, dado que el estado de oxidación de cada oxígeno es -2 (Regla 3c) para un total de -8, y el de cada hidrógeno es $+1$ (Regla 3a), para un total de $+2$, el estado de oxidación del azufre debe ser $+6$: $0 = 2(+1) + (+6) + 4(-2)$.

En el caso del $FeSO_4$, podemos asignar un número de oxidación al Fe reconociendo que debe ser +2 para balancear la carga del SO_4^{2-}. En el ion sulfato, dado que el oxígeno es -2, el número de oxidación del azufre debe ser de $+6$ para dar al ion una carga neta de -2. El hierro se oxidó, pues su número de oxidación cambió de 0 a +2. El H^+ se redujo pues su número de oxidación cambió de $+1$ a 0.

Práctica de resolución de problemas 4.8

Determine el número de oxidación de cada átomo en esta ecuación:

$$Sb_2S_3(s) + Fe(s) \longrightarrow 3\ FeS(s) + 2\ Sb(s).$$

Cite la(s) regla(s) de número de oxidación en que se basó para escoger sus respuestas.

El problema de desafío conceptual PC-4.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Las reacciones de intercambio de compuestos iónicos en solución acuosa no son reacciones redox porque no hay cambio en los números de oxidación. Consideremos, por ejemplo, la precipitación de sulfato de bario cuando se mezclan soluciones acuosas de cloruro de bario y ácido sulfúrico.

$$Ba^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + 2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ HCl(ac)$$

Ecuación iónica neta: $Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$

Los números de oxidación de los átomos de los reactivos y de los productos no cambian.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Disposición de los CFC empleando reacciones redox

Los clorofluorocarbonos (CFC) son compuestos moleculares de carbono, cloro y flúor que se usan como fluidos de enfriamiento en los acondicionadores de aire y los refrigeradores. Se ha visto que los CFC reducen la capa protectora de ozono de la estratosfera (⇐ *pág. 3*). Al escapar de acondicionadores de aire y refrigeradores con fugas, los CFC suben a través de la atmósfera baja hasta llegar a la estratosfera, prácticamente sin sufrir alteración gracias a su inactividad química. En 1996 se prohibió la producción de CFC en Estados Unidos como parte de un esfuerzo global por reducir la cantidad de los CFC que podrían enrarecer el ozono estratosférico.

En fechas recientes se desarrolló un proceso que podría servir para deshacerse de los CFC almacenados (⇐ *pág. 3*). El proceso, ideado por los químicos Robert Crabtree y Juan Berdeniuc en la Yale University, utiliza oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, una sustancia económica y fácil de conseguir que es un buen agente reductor. Los CFC se vaporizan y pasan a través de una capa de oxalato de sodio pulverizado a 270 °C. Cuando se usa CF_2Cl_2, conocido como CFC-12, la reacción que ocurre es

$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \longrightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ O_2(g)$$

Los productos pueden separarse y procesarse fácilmente.

Los químicos de la Yale University Juan Burdeniuc y Robert H. Crabtree. *(Michael Marshland/Yale University Office of Public Affaira)*

Fuente: Science, *vol. 271, 19 de enero de 1996, págs. 340-341.*

Ejercicio 4.11 Redox en la disposición de CFC

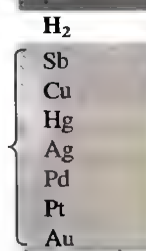
El artículo de Química en las noticias describió una reacción redox para deshacerse de los clorofluorocarbonos, CFC, haciéndolos reaccionar con oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$:

$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \longrightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ CO_2(g)$$

(a) ¿Qué especies se oxidan en esta reacción?
(b) ¿Qué especies se reducen?

TABLA 4.5 Serie de actividad de los metales

Desplazan H_2 de $H_2O(\ell)$, vapor de agua o ácido	Li, K, Ba, Sr, Ca, Na
Desplazan H_2 de vapor de agua o ácido	Mg, Al, Zn, Cr
Desplazan H_2 de ácido	Fe, Ni, Sn
	H_2
No desplazan H_2 de $H_2O(\ell)$, vapor de agua, ni ácido	Sb, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au



4.9 REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO, REDOX Y LA SERIE DE ACTIVIDAD

Las reacciones de desplazamiento, al igual que las de combinación, son reacciones de oxidación-reducción. Por ejemplo, en la reacción del ácido clorhídrico con hierro (Figura 4.21),

$$Fe(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2(g)$$

el hierro metálico es el agente reductor; se oxida al pasar de un número de oxidación de 0 en Fe(s) a +2 en $FeCl_2$. Los iones hidrógeno, H^+, del ácido clorhídrico se reducen a hidrógeno gaseoso (H_2), donde el hidrógeno tiene un número de oxidación de 0.

Amplios estudios con muchos metales han dado pie a una **serie de actividad de los metales,** un ordenamiento de la reactividad relativa de los metales en las reacciones de desplazamiento y de otros tipos (Tabla 4.5). Los metales más reactivos están al principio de la serie, y la actividad disminuye hacia abajo. Los metales que están más

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Disposición de los CFC empleando reacciones redox

Los clorofluorocarbonos (CFC) son compuestos moleculares de carbono, cloro y flúor que se usan como fluidos de enfriamiento en los acondicionadores de aire y los refrigeradores. Se ha visto que los CFC reducen la capa protectora de ozono de la estratosfera (← *pág. 3*). Al escapar de acondicionadores de aire y refrigeradores con fugas, los CFC suben a través de la atmósfera baja hasta llegar a la estratosfera, prácticamente sin sufrir alteración gracias a su inactividad química. En 1996 se prohibió la producción de CFC en Estados Unidos como parte de un esfuerzo global por reducir la cantidad de los CFC que podrían enrarecer el ozono estratosférico.

En fechas recientes se desarrolló un proceso que podría servir para deshacerse de los CFC almacenados (← *pág. 3*). El proceso, ideado por los químicos Robert Crabtree y Juan Berdeniuc en la Yale University, utiliza oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$, una sustancia económica y fácil de conseguir que es un buen agente reductor. Los CFC se vaporizan y pasan a través de una capa de oxalato de sodio pulverizado a 270 °C. Cuando se usa CF_2Cl_2, conocido como CFC-12, la reacción que ocurre es

$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \longrightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ O_2(g)$$

Los productos pueden separarse y procesarse fácilmente.

Los químicos de la Yale University Juan Burdeniuc y Robert H. Crabtree. ***(Michael Marshland/Yale University Office of Public Affaira)***

Fuente: Science, *vol. 271, 19 de enero de 1996, págs. 340-341.*

Ejercicio 4.11 Redox en la disposición de CFC

El artículo de Química en las noticias describió una reacción redox para deshacerse de los clorofluorocarbonos, CFC, haciéndolos reaccionar con oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$:

$$CF_2Cl_2(g) + 2\ Na_2C_2O_4(s) \longrightarrow 2\ NaF(s) + 2\ NaCl(s) + C(s) + 4\ CO_2(g)$$

(a) ¿Qué especies se oxidan en esta reacción?
(b) ¿Qué especies se reducen?

TABLA 4.5 Serie de actividad de los metales

Desplazan H_2 de $H_2O(\ell)$, vapor de agua o ácido	Li, K, Ba, Sr, Ca, Na
Desplazan H_2 de vapor de agua o ácido	Mg, Al, Zn, Cr
Desplazan H_2 de ácido	Fe, Ni, Sn, Pb
	H_2
No desplazan H_2 de $H_2O(\ell)$, vapor de agua, ni ácido	Sb, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

4.9 REACCIONES DE DESPLAZAMIENTO, REDOX Y LA SERIE DE ACTIVIDAD

Las reacciones de desplazamiento, al igual que las de combinación, son reacciones de oxidación-reducción. Por ejemplo, en la reacción del ácido clorhídrico con hierro (Figura 4.21),

$$Fe(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2(g)$$

el hierro metálico es el agente reductor; se oxida al pasar de un número de oxidación de 0 en Fe(s) a +2 en $FeCl_2$. Los iones hidrógeno, H^+, del ácido clorhídrico se reducen a hidrógeno gaseoso (H_2), donde el hidrógeno tiene un número de oxidación de 0.

Amplios estudios con muchos metales han dado pie a una **serie de actividad de los metales,** un ordenamiento de la reactividad relativa de los metales en las reacciones de desplazamiento y de otros tipos (Tabla 4.5). Los metales más reactivos están al principio de la serie, y la actividad disminuye hacia abajo. Los metales que están más

Figura 4.21 Reacción de desplazamiento de metal + ácido. Un clavo de hierro reacciona con ácido clorhídrico para formar una solución de cloruro de hierro(II), $FeCl_2(ac)$, e hidrógeno gaseoso. (C D. Winters)

arriba son agentes reductores potentes y forman fácilmente cationes. Los metales que están en el extremo inferior de la serie son malos agentes reductores, aunque sus cationes (Au^+, Ag^+) son agentes oxidantes potentes que interactúan fácilmente para formar el metal libre.

Un metal que está en un lugar más alto dentro de la serie de actividad desplaza de sus compuestos a un elemento que está abajo de él en la serie. Por ejemplo, el cinc desplaza al cobre de una solución de sulfato de cobre(II), y el cobre metálico desplaza a la plata de una solución de nitrato de plata (Figura 4.22).

$$Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow ZnSO_4(ac) + Cu(s)$$

$$Cu(s) + 2\ AgNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2\ Ag(s)$$

En cada caso, el metal elemental (Zn, Cu) es el agente reductor y se oxida; los iones Cu^{2+} y Ag^+ son agentes oxidantes y se reducen a Cu(s) y Ag(s).

Los metales que están arriba del hidrógeno en la serie reaccionan con ácidos cuyos aniones no son agentes oxidantes, como el ácido clorhídrico, para formar hidrógeno (H_2) y la sal que contiene el catión del metal y el anión del ácido, por ejemplo $FeCl_2$ a partir de hierro y ácido clorhídrico, y $ZnBr_2$ a partir de cinc y ácido bromhídrico.

Cuando un ácido como HNO_3, cuyo ion nitrato es un fuerte agente oxidante, reacciona con un metal, el anión también se reduce y se forman diferentes productos.

$$Fe(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2(g)$$

$$Zn(s) + 2\ HBr(ac) \longrightarrow ZnBr_2(ac) + H_2(g)$$

Los metales que están abajo del hidrógeno no desplazan el hidrógeno de los ácidos de esta manera.

Los metales muy reactivos (los que están al principio de la serie de actividad), desde el litio (Li) hasta el sodio (Na), pueden desplazar el hidrógeno del agua. Algunos lo hacen con violencia (Figura 4.23). Los metales con actividad intermedia (Mg–Fe) desplazan el hidrógeno del vapor de agua, pero no del agua líquida a temperatura ambiente.

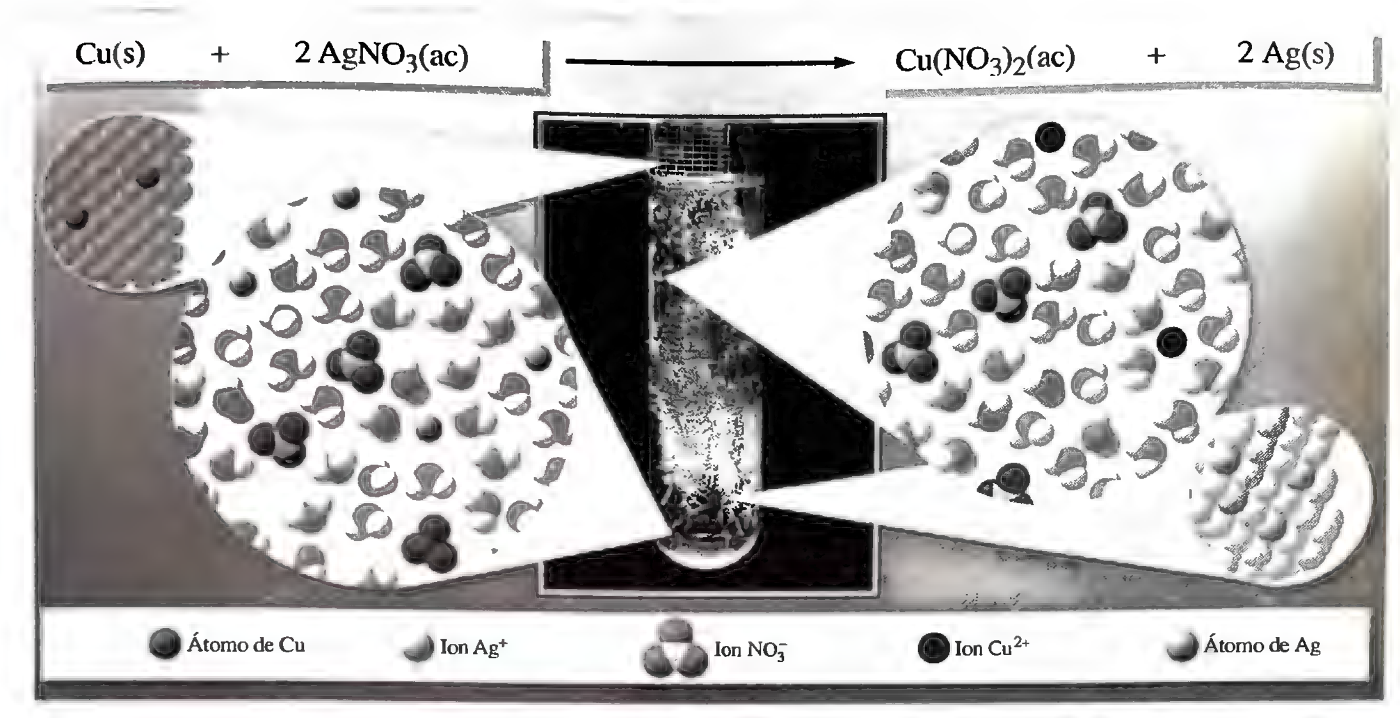


Figura 4.22 Reacción de desplazamiento de metal + sal metálica acuosa. Oxidación del cobre metálico con el ion plata. Un trozo limpio de malla de cobre se coloca en una solución de nitrato de plata, $AgNO_3$. Con el tiempo, el cobre reduce los iones Ag^+ a cristales de plata metálica, y el cobre metálico se oxida a iones Cu^{2+}. El color de la solución (que se torna azul) se debe a la presencia del ion cobre(II) acuoso. (Los átomos o iones que participan en la reacción se han resaltado en las imágenes en nanoescala.) *(C.D. Winters)*

Los elementos que están muy abajo en la serie de actividad son poco reactivos; a veces se les llama metales nobles (Au, Ag, Pt) y se les aprecia por su falta de reactividad. No es casualidad que el oro y la plata se hayan utilizado tanto en la acuñación de monedas desde tiempos antiguos. Estos metales no reaccionan con el aire, ni con el agua, y ni siquiera con los ácidos comunes, lo que explica por qué conservan su brillo (y su valor) durante muchos años. Su baja reactividad es también la razón de que en la naturaleza existan en estado libre y hayan sido metales conocidos como elementos desde tiempos lejanos.

El problema de desafío conceptual PC-4.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Figura 4.23 El potasio, un metal activo. Cuando una gota de agua cae sobre una muestra de potasio metálico, éste reacciona vigorosamente con el agua para producir hidrógeno gaseoso y una solución de hidróxido de potasio. *(C.D. Winters)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 4.9 Serie de actividades de los metales

Utilice la serie de actividad (Tabla 4.5) para predecir si ocurrirá o no cada una de las siguientes reacciones. Complete y balancee las ecuaciones de las reacciones que sí sean posibles.

(a) $Fe(s) + CuCl_2(ac) \rightarrow$

(b) $Zn(s) + MgCl_2(ac) \rightarrow$

(c) Manganeso + ácido clorhídrico $\rightarrow$

Respuesta

(a) $Fe(s) + CuCl_2(ac) \rightarrow FeCl_2(ac) + Cu(s)$

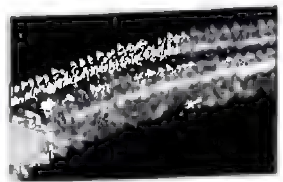
(b) No hay reacción

(c) $Mn(s) + 2\ HCl(ac) \rightarrow MnCl_2(ac) + H_2(g)$

Explicación

(a) El hierro está arriba del cobre en la serie de actividad; por tanto, desplazará los iones cobre de una solución de cloruro de cobre(II) para formar cobre metálico y iones Fe^{2+}.

$$Fe(s) + CuCl_2(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + Cu(s)$$



Depósitos naturales de oro, plata y cobre. *(C.D. Winters)*

(b) El cinc es un metal menos activo que el magnesio; por tanto, no desplaza al magnesio del cloruro de magnesio, y no hay reacción.
(c) Esta reacción es análoga a la reacción entre el hierro y el ácido sulfúrico. Puesto que el manganeso está arriba del hidrógeno en la serie de actividad, desplaza al hidrógeno del HCl y forma la sal metálica ($MnCl_2$) e hidrógeno gaseoso (H_2).

$$Mn(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow MnCl_2(ac) + H_2(g)$$

Práctica de resolución de problemas 4.9

Use la tabla 4.5 para predecir si ocurrirá o no cada una de las reacciones siguientes. Si la reacción ocurre, identifique qué se oxidó y qué se redujo, y cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor.
(a) $2\,Al(s) + 3\,CuSO_4(ac) \rightarrow Al_2(SO_4)_3(ac) + 3\,Cu(s)$
(b) $2\,Al(s) + Cr_2O_3(s) \rightarrow Al_2O_3(\ell) + 2\,Cr(\ell)$
(c) $Pt(s) + 2\,HCl(ac) \rightarrow PtCl_2(ac) + H_2(g)$
(d) $Au(s) + 3\,AgNO_3(ac) \rightarrow Au(NO_3)_3 + 3\,Ag(s)$

PROBLEMA SINÓPTICO

El silicio es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27.5%), superado únicamente por el oxígeno (49.5%). Aunque el silicio no se encuentra libre en la naturaleza, los compuestos de silicio constituyen una buena parte de los materiales estructurales del suelo, como la arena y el cuarzo (SiO_2) y las arcillas.

El silicio elemental era una curiosidad de laboratorio hasta que en la década de 1950, se le comenzó a usar en dispositivos electrónicos comerciales. Fue el silicio altamente purificado lo que hizo posibles los chips de computadora que prepararon el camino para la revolución de las computadoras personales. La tecnología se desarrolló en la región conocida como "Valle del Silicio" cerca de San Francisco, California. Se requiere silicio con ultra-alta pureza para fabricar chips de computadora: silicio que no contenga más de un átomo de impurezas como boro, aluminio o arsénico por cada mil millones de átomos de silicio. Se requieren varios pasos para obtener primero silicio de sus principales fuentes naturales, cuarzo y arena, y luego purificarlo hasta el grado requerido.

El primer paso es la producción del elemento a partir de SiO_2 mediante una reacción a alta temperatura (unos 3000 °C) empleando coque (carbono) muy refinado. También se forma monóxido de carbono. El silicio que se produce en este paso tiene sólo una pureza del 96 al 99%, insuficiente como para usarse en chips de computadora. Luego se hace reaccionar el silicio con cloro puro para producir tetracloruro de silicio líquido, que se purifica. Se obtiene silicio de gran pureza tratando el tetracloruro de silicio purificado con magnesio muy puro. El silicio muy puro se purifica todavía más, a silicio ultrapuro con un proceso de calentamiento especial llamado refinamiento por zonas.

(a) Escriba ecuaciones químicas balanceadas para cada uno de los tres pasos de la conversión de SiO_2 en silicio de muy alta pureza.

PRÁCTICA QUÍMICA

Centavos, redox y la serie de actividad de los metales

En este experimento usaremos monedas de un centavo de dólar para probar la reactividad del cobre y el cinc con ácido. Los centavos posteriores a 1982 son un "emparedado" de cobre y cinc, con el cinc en medio cubierto por una capa de cobre. Los centavos anteriores a 1982 no tienen esta composición.

Para realizar este experimento necesitará:

- dos vasos de vidrio o de plástico con una capacidad de 50 mL de líquido
- unos 100 mL de vinagre "para encurtir" (es un tipo de vinagre más concentrado; el vinagre normal sólo tiene entre 4 y 5% de ácido acético)
- un abrasivo, como un pedazo de papel de lija, lana de acero, etcétera.
- una lima pequeña
- cuatro centavos de dólar, dos previos a 1982 y dos posteriores a dicho año

Limpie los centavos con un abrasivo hasta que todas las superficies (incluidos los bordes) estén brillantes. Use la lima para realizar dos cortes en el borde de cada centavo, uno diametralmente opuesto al otro. Si observa con cuidado, podría observar un metal brillante en el corte en los centavos posteriores a 1982.

Precaución: No deje que el vinagre toque su piel ni la ropa, y tenga especial cuidado con los ojos. Si les cae vinagre, enjuáguelos con agua corriente abundante.

Coloque los dos centavos anteriores a 1982 en uno de los vasos, y los posteriores a 1982, en el otro. Añada el mismo volumen de vinagre a cada vaso, asegurándose de que el líquido cubra los centavos. Déjelos en el líquido durante varias horas (o hasta el otro día) y observe periódicamente los cambios que en ellos se puedan presentar. Después de varias horas, escurra el vinagre y saque los centavos. Séquelos con cuidado y observe los cambios que hayan ocurrido.

- ¿Qué diferencia observó entre los centavos anteriores a 1982 y los posteriores a ese año?
- ¿Qué elemento es más reactivo, el cobre o el cinc?
- ¿Qué pasó con el cinc en los centavos posteriores a 1982? Interprete el cambio en términos redox, y escriba una ecuación química que represente la reacción.
- ¿Cómo podría modificarse este experimento para determinar los porcentajes de cinc y de cobre en los centavos posteriores a 1982?

(b) Identifique el paso que implica una reacción de combinación directa y los pasos que son reacciones de desplazamiento.
(c) Identifique las reacciones que implican oxidación-reducción. Utilice números de oxidación para determinar cuáles sustancias se oxidaron o redujeron.
(d) Identifique los agentes oxidantes y reductores en las reacciones redox.
(e) El grabado decorativo del vidrio (SiO_2) y el "esmerilado" de las bombillas se efectúan utilizando una reacción de intercambio del vidrio con el ácido fluorhídrico, HF. Escriba una ecuación blanceada para esta reacción.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- intepretar la información contenida en una ecuación química balanceada (Sección 4.1).
- balancear ecuaciones químicas simples (Sección 4.2).
- reconocer los tipos de reacción generales: combinación, descomposición, desplazamiento e intercambio (Sección 4.3).
- predecir los productos de tipos comunes de reacciones químicas: combinación, descomposición, precipitación, ácido-base y formadoras de gases (Secciones 4.4-4.6).
- escribir una ecuación iónica neta y saber cómo llegar a semejante ecuación para una reacción en solución acuosa dada (Sección 4.4).
- reconocer ácidos y bases comunes y entender las reacciones de neutralización (Sección 4.5).

- reconocer las reacciones de oxidación-reducción y los agentes oxidantes y reductores comunes (Sección 4.7).
- asignar números de oxidación a reactivos y productos (Sección 4.8) e identificar lo que se oxidó o redujo en una reacción redox (Sección 4.8).
- usar la serie de actividad para predecir los productos de las reacciones redox de desplazamiento (Sección 4.9).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

ácido *(4.5)*
acido débil *(4.5)*
ácido fuerte *(4.5)*
agente oxidante *(4.7)*
agente reductor *(4.7)*
base *(4.5)*
base débil *(4.5)*
bases fuertes *(4.5)*
coeficientes *(4.1)*
coeficientes estequiométricos *(4.1)*
ecuación iónica neta *(4.4)*
ecuación química balanceada *(4.1)*
electrólisis *(4.3)*
electrólito débil *(4.5)*
electrólito fuerte *(4.5)*
estequiometría *(4.1)*
ion hidronio *(4.5)*
ion hidróxido *(4.5)*
iones espectadores *(4.4)*
número de oxidación *(4.8)*
oxidación *(4.7)*
oxidado *(4.7)*
óxidos *(4.2)*
precipitado *(4.3)*
reacción de combinación *(4.3)*
reacción de descomposición *(4.3)*
reacción de desplazamiento *(4.3)*
reacción de intercambio *(4.3)*
reacciones de combustión *(4.1)*
reacciones de oxidación-reducción *(4.7)*
reacciones redox *(4.7)*
reducción *(4.7)*
reducido *(4.7)*
sal *(4.5)*
serie de actividad de los metales *(4.9)*
solución acuosa *(4.1)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-4.A. El número de electrones intercambiados durante las reacciones redox se conserva, lo que equivale a decir que la carga eléctrica se conserva durante las reacciones químicas. La asignación de números de oxidación es una forma arbitraria, pero ingeniosa, de contabilizar esos electrones. ¿Qué hace posible asignar el mismo número de oxidación a todos los elementos que no están unidos a otros elementos en compuestos químicos?

PC-4.B. Considere las dos reacciones redox siguientes:

1. $HIO_3 + FeI_2 + HCl \rightarrow FeCl_3 + ICl + H_2O$
2. $CuSCN + KIO_3 + HCl \rightarrow CuSO_4 + KCl + HCN + ICl + H_2O$

(a) Identifique las especies que se oxidaron o redujeron en cada reacción.
(b) Después de identificar correctamente las especies que se oxidaron o redujeron en cada ecuación, trate de usar números de oxidación para balancear cada ecuación. Esto no es fácil porque, como ya descubrió, hay más de un tipo de átomo que se oxida o reduce, aunque en todos los casos el producto de la oxidación y reducción está bien definido. Anote el estado de oxidación inicial y final de cada tipo de átomo que se oxide o reduzca en cada ecuación. Luego, decida qué coeficientes igualarán los cambios en los números de oxidación y satisfaga cualquier otro balanceo de átomos que se requiera. Por último, balancee la ecuación añadiéndole los coeficientes correctos.

PC-4.C. Un estudiante recibió cuatro metales (A, B, C y D) y soluciones de sus sales correspondientes (AZ, BZ, CZ y DZ). Se le pidió al estudiante que determinara la reactividad relativa de los cuatro metales haciéndolos reaccionar con las soluciones. Las observaciones del estudiante en el laboratorio son las siguientes:

Metal	AZ(ac)	BZ(ac)	CZ(ac)	DZ(ac)
A	No reacciona	No reacciona	No reacciona	No reacciona
B	Reacciona	No reacciona	Reacciona	No reacciona
C	Reacciona	No reacciona	No reacciona	No reacciona
D	Reacciona	Reacciona	Reacciona	No reacciona

Acomode los cuatro metales en orden de actividad decreciente.

Preguntas de repaso

1. ¿Qué información proporciona una ecuación química balanceada?
2. Encuentre en este capítulo un ejemplo de cada uno de los tipos de reacción siguientes y escriba la ecuación balanceada para la reacción: (a) combustión; (b) combinación; (c) intercambio; (d) una reacción de descomposición; y (e) una reacción de oxidación-reducción. Nombre los productos de cada reacción
3. Clasifique cada una de las reacciones siguientes como reacción de combinación, descomposición, intercambio, ácido base u oxidación-reducción:

   (a) $MgO(s) + 2\ HCl(ac) \rightarrow MgCl_2(g) + H_2O(\ell)$
   (b) $2\ NaHCO_3(s) \xrightarrow{calor} Na_2CO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(g)$
   (c) $CaO(s) + SO_2(g) \rightarrow CaSO_3(s)$
   (d) $3\ Cu(s) + 8\ HNO_3(ac) \rightarrow 3\ Cu(NO_3)_2(ac) + 2\ NO(g) + 4\ H_2O(\ell)$
   (e) $2\ NO(g) + O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$
4. Encuentre en este capítulo dos ejemplos de la reacción de un metal con un halógeno, escriba una ecuación balanceada para cada ejemplo y nombre el producto.
5. Encuentre dos ejemplos de reacciones ácido-base en este capítulo. Escriba ecuaciones balanceadas para estas reacciones y nombre los reactivos y productos.
6. Encuentre dos ejemplos de reacciones de precipitación en este capítulo. Escriba ecuaciones balanceadas para estas reacciones y nombre los reactivos y productos.
7. Encuentre un ejemplo de reacción formadora de gases en este capítulo. Escriba una ecuación balanceada para esa reacción y nombre los reactivos y productos.
8. Explique la diferencia entre oxidación y reducción. Dé un ejemplo de cada cosa.
9. Para cada una de las sustancias siguientes, ¿el número de oxidación aumenta o disminuye durante una reacción redox?
   (a) Un agente oxidante (c) Una sustancia que se oxida
   (b) Un agente reductor (d) Una sustancia que se reduce
10. Explique la diferencia entre un agente oxidante y un agente reductor. Dé un ejemplo de cada uno.

Estequiometría

11. Para la reacción que sigue, llene la tabla de abajo:

$$2\ C_2H_6(g) + 7\ O_2(g) \longrightarrow 4\ CO_2(g) + 6\ H_2O(g)$$

	$C_2H_6(g)$	$O_2(g)$	$CO_2(g)$	$H_2O(g)$
Núm. de moléculas				
Núm. de átomos				
Núm. de moles de moléculas				
Masa				
Masa TOTAL de reactivos =				
Masa TOTAL de productos =				

12. El magnesio metálico arde con una flama brillante en presencia de oxígeno para producir un polvo blanco, MgO. La ecuación que sigue representa la reacción:

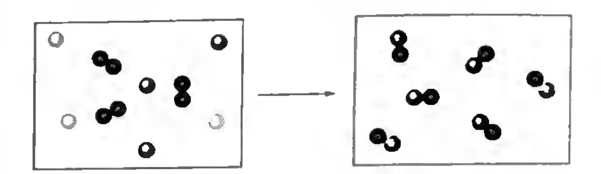
$$Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$$

(a) Si en esta reacción se forma 1.00 g de MgO(s), ¿qué masa *total* de magnesio metálico y de oxígeno reaccionó?
(b) Identifique los coeficientes estequiométricos en esta ecuación.
(c) Si reaccionaron 50 *átomos* de oxígeno, ¿cuántos átomos de magnesio se requirieron para reaccionar con esta cantidad de oxígeno?

13. Balancee la siguiente reacción de *combinación* añadiendo los coeficientes necesarios:

$$Fe(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$$

14. El diagrama que sigue muestra la reacción de A (esferas negras) con B (esferas blancas). ¿Qué ecuación describe mejor la estequiometría de la reacción representada en este diagrama?



(a) $3\ A_2 + 6\ B \rightarrow 6\ AB$ (b) $A_2 + 2\ B \rightarrow 2\ AB$
(c) $2\ A + B \rightarrow AB$ (d) $3\ A + 6\ B \rightarrow 6\ AB$

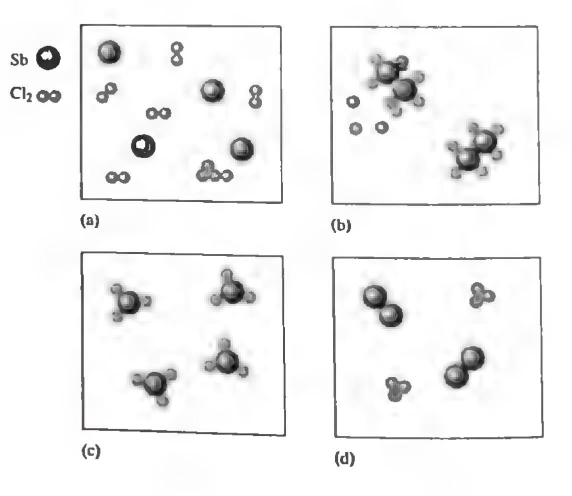
15. Dada la siguiente ecuación,

$$4\ A_2 + 3\ B \longrightarrow B_3A_8$$

utilice un diagrama para ilustrar la cantidad de reactivo A y de producto (B_3A_8) que se necesitaría/produciría en la reacción de seis átomos de B.

16. Balancee la siguiente ecuación y determine cuál cuadro representa a los reactivos y cuál representa a los productos.

$$Sb + Cl_2 \longrightarrow SbCl_3$$



Balanceo de ecuaciones

17. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) $Al(s) + O_2(g) \rightarrow Al_2O_3(s)$
    (b) $N_2(g) + H_2(g) \rightarrow NH_3(g)$
    (c) $C_6H_6(\ell) + O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g)$
18. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) $Fe(s) + Cl_2(g) \rightarrow FeCl_3(s)$
    (b) $SiO_2(s) + C(s) \rightarrow Si(s) + CO(g)$
    (c) $Fe(s) + H_2O(g) \rightarrow Fe_3O_4(s) + H_2(g)$
19. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) $UO_2(s) + HF(\ell) \rightarrow UF_4(s) + H_2O(\ell)$
    (b) $B_2O_3(s) + HF(\ell) \rightarrow BF_3(g) + H_2O(\ell)$
    (c) $BF_3(g) + H_2O(\ell) \rightarrow HF(\ell) + H_3BO_3(s)$
20. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) $MgO(s) + Fe(s) \rightarrow Fe_2O_3(s) + Mg(s)$
    (b) $H_3BO_3(s) \rightarrow B_2O_3(s) + H_2O(\ell)$
    (c) $NaNO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow Na_2SO_4(ac) + HNO_3(g)$
21. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) Reacción para producir hidracina, N_2H_4, un buen agente reductor industrial:

    $$H_2NCl(ac) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4Cl(ac) + N_2H_4(ac)$$

    (b) Reacción del combustible (dimetilhidracina y tetróxido de dinitrógeno) empleado en el alunizador y el transbordador espacial:

    $$(CH_3)_2N_2H_2(\ell) + N_2O_4(g) \longrightarrow N_2(g) + H_2O(g) + CO_2(g)$$

    (c) Reacción del carburo de calcio para producir acetileno, C_2H_2:

    $$CaC_2(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$$

22. Balancee las ecuaciones siguientes.
    (a) Reacción de cianamida de calcio para producir amoniaco:

    $$CaNCN(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow CaCO_3(s) + NH_3(g)$$

    (b) Reacción para producir diborano, B_2H_6:

    $$NaBH_4(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow B_2H_6(g) + H_2(g) + Na_2SO_4(ac)$$

    (c) Reacción para eliminar del agua el sulfuro de hidrógeno, H_2S, un compuesto maloliente.

    $$H_2S(ac) + Cl_2(ac) \longrightarrow S_8(s) + HCl(ac)$$

23. Balancee las reacciones de combustión siguientes:
    (a) $C_6H_{12}O_6 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
    (b) $C_5H_{12} + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
    (c) $C_7H_{14}O_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
    (d) $C_2H_4O_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$
24. Balancee las ecuaciones siguientes:
    (a) $Mg + HNO_3 \rightarrow H_2 + Mg(NO_3)_2$
    (b) $Al + Fe_2O_3 \rightarrow Al_2O_3 + Fe$
    (c) $S + O_2 \rightarrow SO_3$
    (d) $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Clasificación de las reacciones químicas

25. Clasifique cada una de las reacciones de la pregunta 24 como de combinación, de descomposición o de intercambio.
26. Escriba una ecuación balanceada para la formación de cada uno de los siguientes compuestos a partir de los elementos.
    (a) Monóxido de carbono
    (b) Óxido de níquel(II)
    (c) Óxido de cromo(III)
27. Escriba una ecuación balanceada para la formación de cada uno de los siguientes compuestos a partir de los elementos.
    (a) Óxido de cobre(I)
    (b) Óxido de arsénico(III)
    (c) Óxido de cinc
28. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las reacciones de descomposición siguientes. Nombre cada producto.
    (a) $BeCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
    (b) $NiCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
    (c) $Al_2(CO_3)_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
29. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las reacciones de descomposición siguientes. Nombre cada producto.
    (a) $ZnCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
    (b) $MnCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
    (c) $PbCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
30. Escriba una ecuación balanceada para cada una de las reacciones de combustión siguientes.
    (a) $C_4H_{10}(g) + O_2(g) \rightarrow$
    (b) $C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \rightarrow$
    (c) $C_4H_8O(\ell) + O_2(g) \rightarrow$
31. Complete y balancee cada una de las ecuaciones siguientes en las que el oxígeno reacciona con un elemento. Nombre el producto en cada caso.
    (a) $Mg(s) + O_2(g) \rightarrow$
    (b) $Ca(s) + O_2(g) \rightarrow$
    (c) $In(s) + O_2(g) \rightarrow$
32. Complete y balancee cada una de las ecuaciones siguientes en las que el oxígeno reacciona con un elemento.
    (a) $Ti(s) + O_2(g) \rightarrow$ óxido de titanio(IV)
    (b) $S_8(s) + O_2(g) \rightarrow$ dióxido de azufre
    (c) $Se(s) + O_2(g) \rightarrow$ dióxido de selenio
33. Complete y balancee las siguientes ecuaciones en las que un halógeno reacciona con un metal. Nombre el producto en cada caso.
    (a) $K(s) + Cl_2(g) \rightarrow$
    (b) $Mg(s) + Br_2(\ell) \rightarrow$
    (c) $Al(s) + F_2(g) \rightarrow$
34. Complete y balancee las siguientes ecuaciones en las que un halógeno reacciona con un metal.
    (a) $Cr(s) + Cl_2(g) \rightarrow$ cloruro de cromo(III)
    (b) $Cu(s) + Br_2(\ell) \rightarrow$ bromuro de cobre(II)
    (c) $Pt(s) + F_2(g) \rightarrow$ fluoruro de platino(IV)

Reacciones de intercambio

35. Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre el ácido nítrico y el hidróxido de calcio.
36. Para cada uno de los siguientes pares de compuestos iónicos, escriba una ecuación balanceada que refleje la formación de un precipitado en solución acuosa. En el caso de las combina-

ciones que no produzcan un precipitado, escriba "no hay reacción" en el lado de los productos.
(a) $MnCl_2 + Na_2S$ (b) $HNO_3 + CuSO_4$
(c) $NaOH + HClO_4$ (d) $Hg(NO_3)_2 + Na_2S$
(e) $Pb(NO_3)_2 + HCl$ (f) $BaCl_2 + H_2SO_4$

37. Nombre los iones espectadores en la reacción entre el ácido nítrico y el hidróxido de magnesio, y escriba la ecuación iónica neta a partir de la siguiente ecuación iónica completa:

$$2\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + Mg^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac)$$

¿De qué tipo de reacción se trata?

38. Nombre el producto insoluble en agua en cada reacción.
(a) $CuCl_2(ac) + H_2S(ac) \rightarrow CuS + 2\ HCl$
(b) $CaCl_2(ac) + K_2CO_3(ac) \rightarrow 2\ KCl + CaCO_3$
(c) $AgNO_3(ac) + NaI(ac) \rightarrow AgI + NaNO_3$

39. Nombre los iones espectadores en las reacciones de la pregunta 38 y escriba las ecuaciones iónicas netas para esas reacciones.

40. Balancee las ecuaciones siguientes, y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta.
(a) $Zn(s) + HCl(ac) \rightarrow H_2(g) + ZnCl_2(ac)$
(b) $Mg(OH)_2(s) + HCl(ac) \rightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(\ell)$
(c) $HNO_3(ac) + CaCO_3(s) \rightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
(d) $HCl(ac) + MnO_2(s) \rightarrow MnCl_2(ac) + Cl_2(g) + H_2O(\ell)$

41. Balancee las ecuaciones siguientes, y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta.
(a) $(NH_4)_2CO_3(ac) + Cu(NO_3)_2(ac) \rightarrow CuCO_3(s) + NH_4NO_3(ac)$
(b) $Pb(NO_3)_2(ac) + HCl(ac) \rightarrow PbCl_2(s) + HNO_3(ac)$
(c) $BaCO_3(s) + HCl(ac) \rightarrow BaCl_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$

42. Balancee las ecuaciones siguientes, y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta. Remítase a las tablas 4.1 y 4.2 para obtener información sobre solubilidad y sobre ácidos y bases. Muestre las fases de todos los reactivos y productos.
(a) $Ca(OH)_2 + HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$
(b) $BaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3 + NaCl$
(c) $Na_3PO_4 + Ni(NO_3)_2 \rightarrow Ni_3(PO_4)_2 + NaNO_3$

43. Balancee las ecuaciones siguientes, y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta. Remítase a las tablas 4.1 y 4.2 para obtener información sobre solubilidad y sobre ácidos y bases. Muestre las fases de todos los reactivos y productos.
(a) $ZnCl_2 + KOH \rightarrow KCl + Zn(OH)_2$
(b) $AgNO_3 + KI \rightarrow AgI + KNO_3$
(c) $NaOH + FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 + NaCl$

44. El hidróxido de bario se usa en aceites y grasas lubricantes. Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre este hidróxido y el ácido nítrico para dar nitrato de bario, un compuesto que se usa en fuegos artificiales para producir luces verdes.

45. El aluminio se obtiene de la bauxita, que no es un mineral específico sino un nombre que se aplica a una mezcla de minerales. Uno de esos minerales, que se puede disolver en ácidos, es la gibbsita, $Al(OH)_3$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre la gibbsita y el ácido sulfúrico.

46. Balancee la ecuación de la reacción de precipitación siguiente y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta.

$$CdCl_2 + NaOH \longrightarrow Cd(OH)_2 + NaCl$$

47. Balancee la ecuación de la reacción de precipitación siguiente y luego escriba las ecuaciones iónicas completa y neta.

$$Ni(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow NiCO_3 + NaNO_3$$

48. Escriba una ecuación global balanceada para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezcla nitrato de plomo(II) acuoso con una solución acuosa de cloruro de potasio. Nombre cada reactivo y producto. Indique el estado de cada sustancia (s, ℓ, g o ac).

49. Escriba una ecuación global balanceada para la reacción de precipitación que ocurre cuando se mezcla nitrato de cobre(II) acuoso con una solución acuosa de carbonato de sodio. Nombre cada reactivo y producto. Indique el estado de cada sustancia (s, ℓ, g o ac).

50. El hermoso mineral rodocrosita es carbonato de manganeso(II). Escriba una ecuación global balanceada para la reacción del mineral con ácido clorhídrico. Nombre cada reactivo y producto.

Ácidos, bases y sales

51. Clasifique cada uno de los siguientes compuestos como ácido o como base. ¿Qué iones se producen cuando se disuelve cada uno en agua?
(a) KOH (d) HBr
(b) $Mg(OH)_2$ (e) LiOH
(c) HClO (f) H_2SO_3

52. Para cada uno de los ácidos y bases de la pregunta 51, ¿cuáles son fuertes y cuáles son débiles?

53. Identifique el ácido y la base utilizados para formar las siguientes sales.
(a) $NaNO_2$ (d) $Mg_3(PO_4)_2$
(b) $CaSO_4$ (e) $NaCH_3CO_2$
(c) NaI

54. Para cada sal de la pregunta 53, escriba la reacción de neutralización global que formó cada sal. Escriba las ecuaciones iónicas completa y neta para cada reacción de neutralización.

55. Clasifique cada una de las reacciones de intercambio siguientes; es decir, indique si la reacción es ácido-base, de precipitación o formadora de gases. Prediga los productos de la reacción y luego balancee la ecuación completa.
(a) $MnCl_2(ac) + Na_2S(ac) \rightarrow$
(b) $Na_2CO_3(ac) + ZnCl_2(ac) \rightarrow$
(c) $K_2CO_3(ac) + HClO_4(ac) \rightarrow$

56. Clasifique cada una de las reacciones de intercambio siguientes; es decir, indique si la reacción es ácido-base, de precipitación o formadora de gases. Prediga los productos de la reacción y luego balancee la ecuación completa.
(a) $Fe(OH)_3(s) + HNO_3(ac) \rightarrow$
(b) $FeCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow$
(c) $FeCl_2(ac) + (NH_4)_2S(ac) \rightarrow$
(d) $Fe(NO_3)_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \rightarrow$

Reacciones de oxidación-reducción

57. Asigne números de oxidación a cada elemento de los siguientes compuestos:
 (a) SO_3 (b) HNO_3 (c) $KMnO_4$
 (d) H_2O (e) LiOH (f) CH_2Cl_2
58. Asigne números de oxidación a cada elemento de los siguientes compuestos:
 (a) $Fe(OH)_3$ (b) $HClO_3$ (c) $CuCl_2$
 (d) K_2CrO_4 (e) $Ni(OH)_2$ (f) N_2H_4
59. Asigne números de oxidación a cada elemento de los siguientes iones:
 (a) SO_4^{2-} (b) NO_3^- (c) MnO_4^-
 (d) $Cr(OH)_4^-$ (e) $H_2PO_4^-$ (f) $S_2O_3^{2-}$
60. ¿Cuáles de las reacciones siguientes son de oxidación-reducción? Explique su respuesta brevemente. Clasifique las demás reacciones.
 (a) $CdCl_2(ac) + Na_2S(ac) \rightarrow CdS(s) + 2\ NaCl(ac)$
 (b) $2\ Ca(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CaO(s)$
 (c) $Ca(OH)_2(s) + 2\ HCl(ac) \rightarrow CaCl_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
61. ¿Cuáles de las reacciones siguientes son de oxidación-reducción? Explique su respuesta brevemente. Clasifique las demás reacciones.
 (a) $Zn(s) + 2\ NO_3^-(ac) + 4\ H_3O^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ NO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$
 (b) $Zn(OH)_2(s) + H_2SO_4(ac) \rightarrow ZnSO_4(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
 (c) $Ca(s) + 2\ H_2O(\ell) \rightarrow Ca(OH)_2(s) + H_2(g)$
62. ¿Cuál región de la tabla periódica tiene los mejores agentes reductores? ¿Y los mejores agentes oxidantes?
63. ¿Cuáles de las sustancias siguientes son agentes oxidantes comunes?
 (a) Zn (d) MnO_4^-
 (b) O_2 (e) H_2
 (c) HNO_3 (f) H^+
64. ¿Cuáles de las sustancias siguientes son agentes reductores?
 (a) Ca (d) Al
 (b) Ca^{2+} (e) Br_2
 (c) $Cr_2O_7^{2-}$ (f) H_2
65. Identifique los productos de las reacciones redox de combinación siguientes:
 (a) $C(s) + O_2(g) \rightarrow$ (d) $Mg(s) + N_2(g) \rightarrow$
 (b) $P_4(s) + Cl_2(g) \rightarrow$ (e) $FeO(s) + O_2(g) \rightarrow$
 (c) $Ti(s) + Cl_2(g) \rightarrow$ (f) $NO(g) + O_2(g) \rightarrow$
66. Complete y balancee las siguientes ecuaciones de reacciones redox de desplazamiento
 (a) $K(s) + H_2O(\ell) \rightarrow$
 (b) $Mg(s) + HBr(ac) \rightarrow$
 (c) $NaBr(ac) + Cl_2(ac) \rightarrow$
 (d) $WO_3(s) + H_2(g) \rightarrow$
 (e) $H_2S(ac) + Cl_2(ac) \rightarrow$

Serie de actividad

67. Dé un ejemplo de reacción de desplazamiento que sea también una reacción redox e identifique cuál especie (a) se oxida; (b) se reduce; (c) es el agente reductor; y (d) es el agente oxidante.
68. (a) ¿En qué grupos de la tabla periódica se encuentran los metales más reactivos? ¿Dónde encontramos los metales menos reactivos?
 (b) La plata (Ag) no reacciona con una solución 1 M de HCl. ¿Reaccionará la plata con una solución de nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3$? De ser así, escriba una ecuación química para la reacción.
 (c) El plomo (Pb) reacciona muy lentamente con una solución 1 M de HCl. El aluminio reacciona con una solución de sulfato de plomo(II) ($PbSO_4$). ¿El Pb reaccionará con una solución de $AgNO_3$? De ser así, escriba una ecuación química para la reacción.
 (d) Con base en la información que obtuvo al contestar las partes (a), (b) y (c), acomode Ag, Al y Pb en orden de reactividad decreciente.
69. Use la serie de actividad de los metales (Tabla 4.5) para predecir el resultado de cada una de las reacciones siguientes. Si no hay reacción, escriba N.R.
 (a) $Na^+(ac) + Zn(s) \rightarrow$
 (b) $HCl(ac) + Pt(s) \rightarrow$
 (c) $Ag^+(ac) + Au(s) \rightarrow$
 (d) $Au^{3+}(ac) + Ag(s) \rightarrow$
70. Use la serie de actividad de los metales (Tabla 4.5) para predecir si las reacciones siguientes ocurren o no en solución acuosa:
 (a) $Mg(s) + Ca(s) \rightarrow Mg^{2+} + Ca^{2+}$
 (b) $2\ Al^{3+} + 3\ Pb^{2+} \rightarrow 2\ Al(s) + 3\ Pb(s)$
 (c) $H_2(g) + Zn^{2+} \rightarrow 2\ H^+ + Zn(s)$
 (d) $Mg(s) + Cu^{2+} \rightarrow Mg^{2+} + Cu(s)$
 (e) $Pb(s) + 2\ H^+ \rightarrow H_2(g) + Pb^{2+}$
 (f) $2\ Ag^+ + Cu(s) \rightarrow 2\ Ag(s) + Cu^{2+}$
 (g) $2\ Al^{3+} + 3\ Zn(s) \rightarrow 3\ Zn^{2+} + 2\ Al(s)$

Halógenos en reacciones redox

71. ¿Cuál halógeno es el agente oxidante más fuerte? ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?
72. Prediga los productos de las reacciones de desplazamiento de halógenos siguientes. Si no hay reacción, escriba N.R.
 (a) $I_2(s) + NaBr(ac) \rightarrow$
 (b) $Br_2(\ell) + NaI(ac) \rightarrow$
 (c) $F_2(g) + NaCl(ac) \rightarrow$
 (d) $Cl_2(g) + NaBr(ac) \rightarrow$
 (e) $Br_2(\ell) + NaCl(ac) \rightarrow$
 (f) $Cl_2(g) + NaF(ac) \rightarrow$
73. Para las reacciones de la pregunta 72 que sí ocurren, identifique la especie que se oxida o se reduce, así como los agentes oxidante y reductor.
74. Para las reacciones de la pregunta 72 que no ocurren, reescriba la ecuación de modo que sí ocurra una reacción (considere la serie de actividad de los halógenos).

Preguntas generales

75. Nombre los iones espectadores en la reacción de carbonato de calcio y ácido clorhídrico y escriba la ecuación iónica neta.

$$CaCO_3(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) \longrightarrow CO_2(g) + Ca^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + H_2O(\ell)$$

 ¿De qué tipo de reacción se trata?

76. El magnesio metálico reacciona fácilmente con HNO_3, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$Mg(s) + HNO_3(ac) \longrightarrow Mg(NO_3)_2(ac) + NO_2(g) + H_2O(\ell)$$

(a) Balancee la ecuación de la reacción.
(b) Nombre cada reactivo y producto.
(c) Escriba la ecuación iónica neta de la reacción.
(d) ¿De qué tipo de reacción parece tratarse?

77. Las soluciones acuosas de $(NH_4)_2S$ y $Hg(NO_3)_2$ reaccionan para dar HgS y NH_4NO_3.
(a) Escriba la ecuación global balanceada de la reacción. Indique el estado (s o ac) de cada compuesto.
(b) Nombre cada compuesto.
(c) Escriba la ecuación iónica neta de la reacción.
(d) ¿De qué tipo de reacción parece tratarse?

78. Clasifique las siguientes reacciones y prediga los productos que se forman:
(a) $Li(s) + H_2O(\ell) \rightarrow$
(b) $Ag_2O(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
(c) $Li_2O(s) + H_2O(\ell) \rightarrow$
(d) $I_2(s) + Cl^-(ac) \rightarrow$
(e) $Cu(s) + HCl(ac) \rightarrow$
(f) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}}$

79. Clasifique las siguientes reacciones y prediga los productos que se forman:
(a) $SO_3(g) + H_2O(\ell) \rightarrow$
(b) $Sr(s) + H_2(g) \rightarrow$
(c) $Mg(s) + H_2SO_4(ac, diluido) \rightarrow$
(d) $Na_3PO_4(ac) + AgNO_3(ac) \rightarrow$
(e) $Ca(HCO_3)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}}$
(f) $Fe^{3+}(ac) + Sn^{2+}(ac) \rightarrow$

80. La azurita es un mineral que contiene cobre y que a menudo forma cristales hermosos. Su fórmula es $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$. Escriba una ecuación balanceada para la reacción de este mineral con ácido clorhídrico.

81. ¿Qué especies (átomos, moléculas, iones) están presentes en una solución acuosa de cada uno de los compuestos siguientes?
(a) NH_3 (c) NaOH
(b) CH_3CO_2H (d) HBr

82. Use la serie de actividad para predecir si ocurren o no las reacciones siguientes:
(a) $Fe(s) + Mg^{2+} \rightarrow Mg(s) + Fe^{2+}$
(b) $Ni(s) + Cu^{2+} \rightarrow Ni^{2+} + Cu(s)$
(c) $Cu(s) + 2\,H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2(g)$
(d) $Mg(s) + H_2O(g) \rightarrow MgO(s) + H_2(g)$

83. Determine cuáles de las siguientes son reacciones redox. Identifique el agente oxidante y reductor en cada una de las reacciones redox.
(a) $NaOH(ac) + H_3PO_4(ac) \rightarrow NaH_2PO_4(ac) + H_2O(\ell)$
(b) $NH_3(g) + CO_2(g) + H_2O(\ell) \rightarrow NH_4HCO_3(ac)$
(c) $TiCl_4(g) + 2\,Mg(\ell) \xrightarrow{\text{calor}} Ti(s) + 2\,MgCl_2(\ell)$
(d) $NaCl(s) + NaHSO_4(ac) \xrightarrow{\text{calor}} HCl(g) + Na_2SO_4(s)$

84. Identifique la sustancia que se oxida, la sustancia que se reduce, el agente reductor y el agente oxidante en las ecuaciones del problema 83. Para cada sustancia oxidada o reducida, identifique el cambio en su número de oxidación.

85. Mucho se ha escrito acerca de los clorofluorocarbonos y su impacto sobre nuestro entorno. Su fabricación comienza con la preparación de HF a partir del mineral fluorospalo, CaF_2, según la siguiente ecuación *no balanceada*.

$$CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow HF(g) + CaSO_4(s)$$

El HF se combina con, por ejemplo, CCl_4 en presencia de $SbCl_5$ para formar CCl_2F_2, llamado diclorodifluorometano o CFC-12, y otros clorofluorocarbonos.

$$2\,HF(g) + CCl_4(\ell) \longrightarrow CCl_2F_2(g) + 2\,HCl(g)$$

(a) Balancee la primera ecuación y nombre cada sustancia.
(b) ¿La primera reacción es primordialmente una reacción ácido-base, una oxidación-reducción o una reacción de precipitación?
(c) Dé los nombres de los compuestos CCl_4, $SbCl_5$ y HCl.
(d) Otro clorofluorocarbono que se produce en la reacción consiste en 8.74% de C, 77.43% de Cl y 13.83% de F. ¿Qué fórmula empírica tiene el compuesto?

Aplicación de conceptos

86. Las ecuaciones químicas se pueden interpretar en el nivel de partículas (átomos, moléculas, iones) o bien en el nivel de moles (moles de reactivos y productos). Escriba frases que describan la combustión de butano en el nivel de partículas y en el nivel de moles.

$$2\,C_4H_{10}(g) + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(\ell)$$

87. Escriba frases que describan la siguiente reacción en el nivel de partículas y en el nivel de moles.

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(\ell)$$

88. ¿Qué producto único da esta reacción?

$$4\,A_2 + AB_3 \longrightarrow 3\underline{\qquad}$$

89. ¿Qué producto único da esta reacción hipotética?

$$3\,A_2B_3 + B_3 \longrightarrow 6\underline{\qquad}$$

90. Si se combinan los siguientes pares de reactivos en un vaso: (a) describa con palabras qué aspecto tendría el contenido del vaso antes y después de cualquier reacción que ocurra; (b) use círculos distintos para los átomos, moléculas y iones, y dibuje un diagrama en nanoescala (en el nivel de partículas) del contenido; y (c) escriba una ecuación química que represente simbólicamente el contenido.

$LiCl(ac)$ y $AgNO_3(ac)$

$NaOH(ac)$ y $HCl(ac)$

91. Cuando se combinan los siguientes pares de reactivos en un vaso: (a) describa con palabras qué aspecto tendría el contenido del vaso antes y después de cualquier reacción que ocurra; (b) use círculos distintos para los átomos, moléculas y iones, y dibuje un diagrama en nanoescala (en el nivel de partículas) del contenido; y (c) escriba una ecuación química que represente simbólicamente el contenido.

$CaCO_3(s)$ y $HCl(ac)$

$NH_4NO_3(ac)$ y $KOH(ac)$

92. Explique cómo podría preparar sulfato de bario con (a) una reacción ácido-base; (b) una reacción de precipitación; y (c) una reacción formadora de gases. Los materiales que tiene para trabajar son $BaCO_3$, $BA(OH)_2$, Na_2SO_4 y H_2SO_4.

93. Se pidió a unos estudiantes preparar sulfato de níquel haciendo reaccionar un compuesto de níquel con un sulfato en agua y evaporando después el agua. Tres estudiantes escogieron estos pares de reactivos:

Estudiante 1	$Ni(OH)_2$ y H_2SO_4
Estudiante 2	$Ni(NO_3)_2$ y Na_2SO_4
Estudiante 3	$NiCO_3$ y H_2SO_4

Comente los reactivos escogidos por cada estudiante y qué tanto éxito cree que cada estudiante tendrá al tratar de preparar sulfato de níquel con el procedimiento indicado.

94. Una solución desconocida contiene iones plomo o bien iones bario, pero no ambos. ¿Cuál de las siguientes soluciones acuosas podría usar para averiguar si los iones presentes son Pb^{2+} o Ba^{2+}? Explique el razonamiento que siguió.

$HCl(ac)$, $H_2SO_4(ac)$, $H_3PO_4(ac)$

95. Una solución desconocida contiene iones calcio o bien iones estroncio, pero no ambos. ¿Cuál de las siguientes soluciones acuosas podría usar para averiguar si los iones presentes son Ca^{2+} o Sr^{2+}? Explique el razonamiento que siguió.

$NaOH(ac)$, $H_2SO_4(ac)$, $H_2S(ac)$

96. Si le dan una reacción de oxidación-reducción y le preguntan qué se oxida y qué se reduce, ¿por qué nunca debe escoger uno de los productos para su respuesta?

97. Si le dan una reacción de oxidación-reducción y le preguntan cuál es el agente oxidante o cuál es el agente reductor, ¿por qué nunca debe escoger uno de los productos para su respuesta?

CAPÍTULO

5

Relaciones entre las cantidades de reactivos y de productos

El ácido fosfórico (H_3PO_4) es una importante sustancia química de aplicaciones en la industria, que se utiliza en la fabricación de enormes cantidades de detergentes, fertilizantes y compuestos para el tratamiento de aguas. También se añade a las bebidas no alcohólicas para impartirles un sabor ácido. En 1995 se produjeron más de 10 millones de toneladas de ácido fosfórico en Estados Unidos. • ¿Cómo se produce el ácido fosfórico? Los métodos de producción se describen en el problema sinóptico al final de este capítulo. *(George Semple)*

Una razón para estudiar las reacciones químicas es la esperanza de mejorar un proceso químico conocido como la fabricación de ácido fosfórico, o de encontrar un material nuevo que pueda ser útil para la sociedad. Si un producto tiene potencial para curar una enfermedad, mejorar un polímero que se usa en ropa o equipo deportivo, o tratar aguas o aire contaminados, es importante la eficiencia de la reacción que lo produce. ¿El producto puede elaborarse en cantidades suficientes y con la pureza necesaria para venderse a un precio razonable? Para contestar preguntas de esta índole, *es preciso estudiar las reacciones cuantitativamente*.

En la producción de ácido fosfórico, la cantidad de producto que se forma a partir de cierta cantidad de reactivos tiene importancia química, y ciertamente económica. La cantidad que se forma de un producto puede representar la diferencia entre el éxito y la ruina financieros para un fabricante químico. En este capítulo aplicaremos los principios estequiométricos que presentamos en la sección 4.2 (⇐ ***pág. 135***) para trabajar cuantitativamente con las cantidades de reactivos gastados y de productos formados.

5.1 EL MOL Y LAS REACCIONES QUÍMICAS: LA CONEXIÓN MACRO-NANO

En una ecuación química balanceada, cada coeficiente estequiométrico indica el número de átomos, iones o moléculas, o un número de moles de reactivos o productos. Estos coeficientes, junto con la relación entre moles y gramos de sustancias (⇐ ***págs. 57 y 114***), nos permiten calcular las masas de reactivos y productos que intervienen en una reacción.

Como ejemplo sencillo, consideremos la formación de bromuro de aluminio, Al_2Br_6, por la reacción entre el aluminio y el bromo (Figura 5.1). La ecuación balanceada proporciona información acerca de los números de átomos de aluminio y moléculas de bromo y bromuro de aluminio, y también relaciona moles de átomos de aluminio, moléculas de bromo y moléculas de bromuro de aluminio. A partir de las relaciones molares podemos calcular la masa de cada reactivo y del producto.

La reacción entre el aluminio y el bromo forma Al_2Br_6, un compuesto molecular, en lugar de $AlBr_3$, el compuesto iónico que se esperaría de la reacción entre un metal y un no metal.

El factor estequiométrico también se denomina *relación molar*.

$$2\,Al(s) \quad + \quad 3\,Br_2(\ell) \longrightarrow \quad Al_2Br_6(s)$$

$2\,Al(s)$	$3\,Br_2(\ell)$	$Al_2Br_6(s)$
2 átomos de Al	3 moléculas de Br_2	1 molécula de Al_2Br_6
2 mol de átomos de Al	3 mol de moléculas de Br_2	1 mol de moléculas de Al_2Br_6
54.0 g de Al	479 g de Br_2	533 g de Al_2Br_6

Los coeficientes estequiométricos de una ecuación química balanceada proporcionan un **factor estequiométrico,** que es una relación mol/mol que relaciona moles de un reactivo o producto con moles de otro reactivo o producto. Los factores estequiométricos son extremadamente útiles. Por ejemplo, podemos calcular el número de moles de bromo que se requieren para reaccionar con 3.71×10^{-2} mol de Al utilizando el factor estequiométrico correcto que se obtiene de la ecuación balanceada anterior. En tales problemas, un método confiable consiste en reconocer y utilizar lo que se da (conoce) para calcular la respuesta (lo que debe averiguarse). En este caso, se da el número de moles de aluminio y se debe calcular el número de moles de Br_2. El factor estequiométrico $\frac{3 \text{ mol de } Br_2}{2 \text{ mol de Al}}$ de la ecuación balanceada relaciona esas dos cantidades, y podemos usarlo para calcular directamente el número de moles de Br_2 requeridos.

$$3.71 \times 10^{-2} \text{ mol de Al} \times \frac{3 \text{ mol de } Br_2}{2 \text{ mol de Al}} = 5.57 \times 10^{-2} \text{ mol de } Br_2 \text{ requeridos}$$

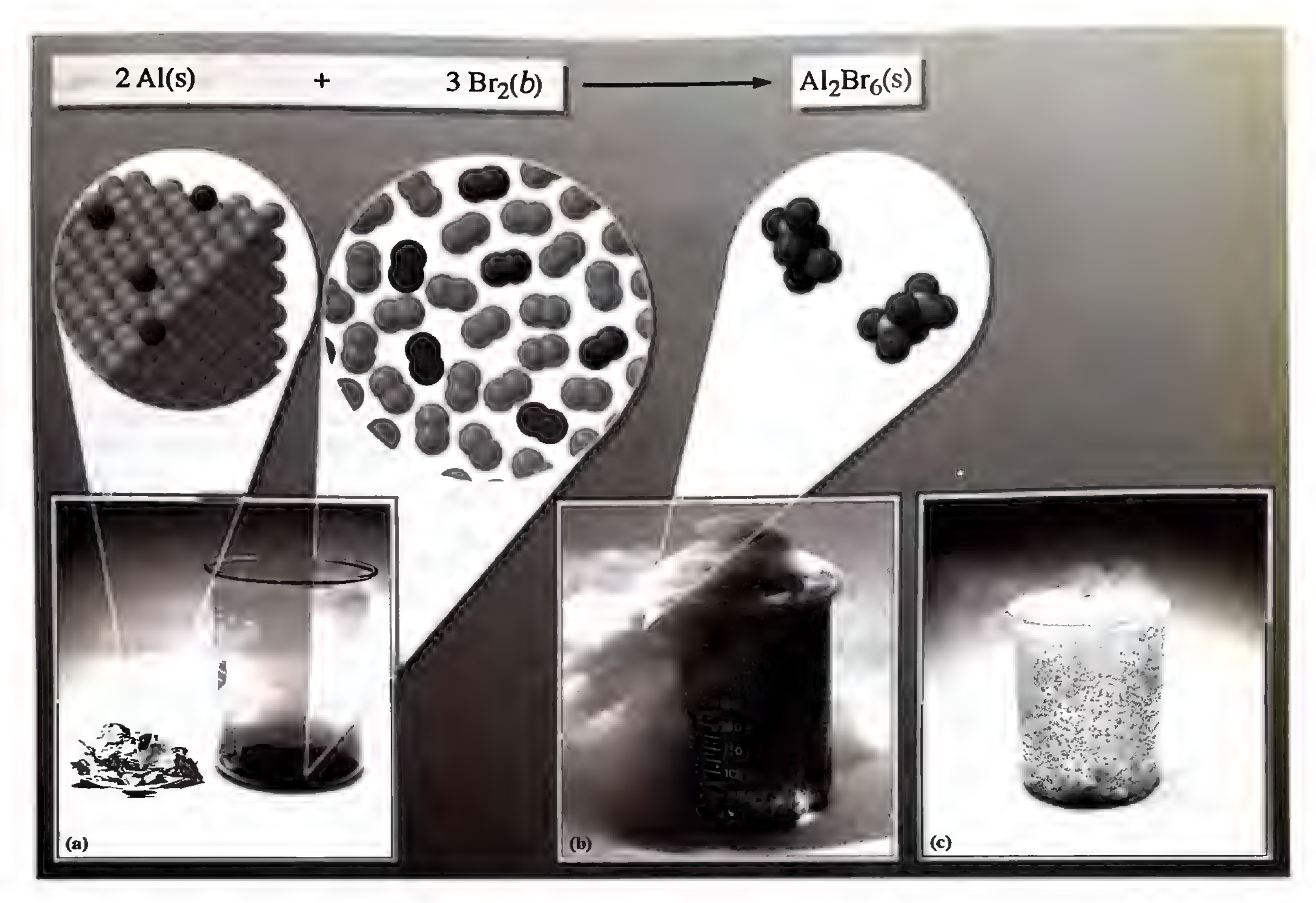


Figura 5.1 **Al + Br_2.** (a) El aluminio metálico y el bromo, Br_2, un líquido anaranjado-pardo, reaccionan con tal fuerza (b) que el aluminio se derrite y se pone al rojo blanco. El vapor de (b) consiste en Br_2 vaporizado y un poco del producto, Al_2Br_6 blanco. Al término de la reacción (c), el vaso queda cubierto con bromuro de aluminio condensado y los productos de su reacción con la humedad atmosférica. (*Nota:* ¡Esta reacción es peligrosa! Por ningún motivo debe efectuarse sin una supervisión adecuada.) *(C. D. Winters)*

Ejercicio 5.1 Factores estequiométricos

Escriba todos los posibles factores estequiométricos que se pueden obtener de la ecuación balanceada de la reacción entre el aluminio y el bromo.

Los cálculos como el anterior se basan en que todos los reactivos disponibles reaccionen completamente. Sin embargo, esto no sucede con mucha frecuencia; por lo regular un reactivo está presente en exceso, y ese exceso no reacciona. En algunos casos hay reacciones que compiten con la que nos interesa, y se forman otros productos ("productos colaterales") además del producto deseado. Esos factores y otros que afectan la cantidad de producto que se forma en una reacción se estudiarán en la sección 5.3.

Es común que en un problema de estequiometría la información conocida o la desconocida, o ambas, sea en términos de masa en lugar de un número de moles. En todos esos casos, la masa molar proporciona el vínculo necesario entre masas y moles, como ya se vio (⇐ *pág. 180*) y como se ilustra en el ejemplo de resolución de problemas 5.1.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.1 Moles y gramos en reacciones químicas

¿Cuántos moles de bromuro de aluminio se forman a partir de 5.02 g de aluminio? Suponga una conversión total del aluminio en bromuro de aluminio.

Respuesta 9.30×10^{-2} mol de Al_2Br_6

Explicación Se da la masa de aluminio y queremos calcular los moles de bromuro de aluminio. También sabemos, por la ecuación balanceada, que se forma 1 mol de Al_2Br_6 a partir de cada 2 mol de Al, lo que da el factor estequiométrico $\frac{1 \text{ mol } Al_2Br_6}{2 \text{ mol Al}}$.

Por tanto, si calculamos cuántos mol de aluminio hay en 5.02 g de Al, podremos usar ese valor y el factor estequiométrico para calcular los moles de bromuro de aluminio que se forman.

$$\text{Moles de Al que reaccionan: } 5.02 \text{ g de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}} = 1.861 \times 10^{-1} \text{ mol de Al}$$

$$\text{Moles de } Al_2Br_6 \text{ que se forman: } 1.861 \times 10^{-1} \text{ mol de Al} \times \frac{1 \text{ mol de } Al_2Br_6}{2 \text{ mol de Al}}$$

$$= 9.30 \times 10^{-2} \text{ mol de } Al_2Br_6.$$

Práctica de resolución de problemas 5.1

¿Cuántos gramos de bromo (Br_2) se requieren para reaccionar por completo con 0.0500 moles de Al?

Podemos seguir una serie de pasos para calcular la cantidad estequiométrica de un reactivo o producto en cualquier reacción química sin importar si los datos o las incógnitas están en gramos o en moles. Consideremos la siguiente pregunta: ¿Cuántos gramos de bromo se requieren para reaccionar por completo con 1.00 g de aluminio? La figura 5.2 ilustra los pasos que se dan a continuación.

Paso 1: Escriba las fórmulas correctas de los reactivos y productos y balancee la ecuación química. La ecuación balanceada es:

$$2 \text{ Al(s)} + 3 \text{ Br}_2(\ell) \longrightarrow \text{Al}_2\text{Br}_6\text{(s)}$$

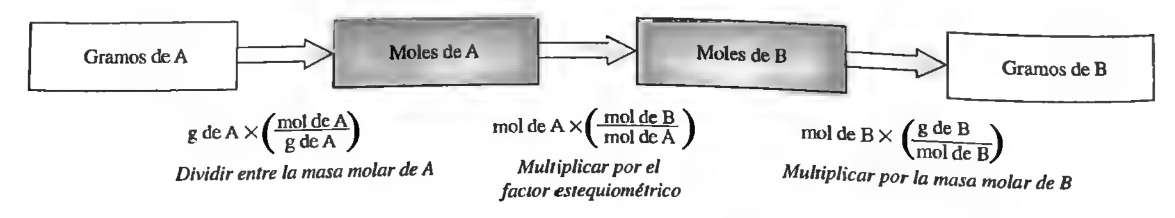


Figura 5.2 Relaciones estequiométricas en una reacción química. La masa o cantidad en moles de un reactivo o producto (A) se relaciona con la masa o cantidad en moles de otro reactivo o producto (B) mediante los cálculos que se muestran.

Paso 2: Decida qué información se conoce y qué se desconoce acerca del problema. Plantee una estrategia para contestar la pregunta. Conocemos la masa de aluminio y queremos calcular la masa de bromo. También sabemos que podemos usar la masa molar para calcular moles de aluminio a partir de gramos de aluminio. Luego podemos usar el factor estequiométrico

$$\frac{3 \text{ mol de } Br_2}{2 \text{ mol de Al}}$$

de la ecuación balanceada para determinar los moles de bromo que se necesitan. Una vez que tengamos este resultado, podremos usar la masa molar del bromo para calcular los gramos de bromo que se requieren.

Paso 3: Calcular moles a partir de gramos (si es necesario). La masa conocida (1.00 g de Al) se debe convertir en moles porque la ecuación balanceada da relaciones molares directamente, no relaciones de masa (Figura 5.2).

Gramos del reactivo A → Moles del reactivo A

$$\text{g de A} \times \left(\frac{\text{mol de A}}{\text{g de A}}\right)$$

Cálculo de los moles de aluminio:

$$1.00 \text{ g de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}} = 3.71 \times 10^{-2} \text{ mol de Al}$$

Paso 4: Use el factor estequiométrico para calcular el número de moles desconocido y, si es necesario, convierta el resultado en gramos.

En los cálculos de varios pasos recuerde llevar una cifra significativa adicional en los pasos intermedias antes de redondear el valor final.

Moles del reactivo A → Moles del reactivo B → Gramos del reactivo B

$$\text{mol de A} \times \left(\frac{\text{mol de B}}{\text{mol de A}}\right) \qquad \text{mol de B} \times \left(\frac{\text{g de B}}{\text{mol de B}}\right)$$

Para calcular los gramos de bromo:

$$3.706 \times 10^{-2} \text{ mol de Al} \times \frac{3 \text{ mol de } Br_2}{2 \text{ mol de Al}} = 5.560 \times 10^{-2} \text{ mol de } Br_2$$

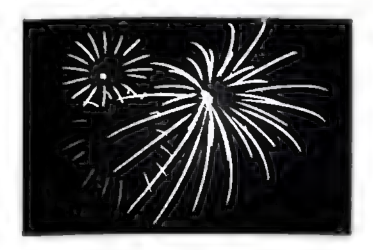
$$5.560 \times 10^{-2} \text{ mol de } Br_2 \times \frac{159.8 \text{ g de } Br_2}{1 \text{ mol de } Br_2} = 8.88 \text{ g de } Br_2$$

Paso 5: Verifique la respuesta para ver si es razonable. Dado que 1.00 g de Al es mucho menor que 1 mol de Al (26.98 g de Al), la masa de Br_2 deberá ser menor que 1 mol de Br_2 (159.8 g). Por tanto, 0.556 mol de Br_2 y 8.88 g de Br_2 son respuestas razonables.

Ejercicio 5.2 Moles y gramos en reacciones químicas

Verifique que se producen 9.89 g de Al_2Br_6 al reaccionar suficiente aluminio con 5.57×10^{-2}mol de Br_2

Los ejemplos de resolución de problemas 5.2 y 5.3 ilustran la aplicación del procedimiento que se resume en la figura 5.2.



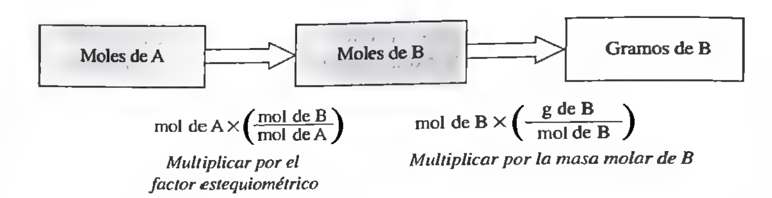
Óxido de magnesio. El óxido de magnesio se produce al arder el magnesio metálico, como en esta exhibición de pirotecnia.

Ejemplo de resolución de problemas 5.2 Moles y gramos

El magnesio metálico de los fuegos artificiales reacciona con el oxígeno del aire para producir un destello blanco brillante. El producto de esta reacción de combinación es óxido de magnesio, MgO. ¿Cuántos gramos de óxido de magnesio se forman en la reacción de 0.500 mol de magnesio con 0.250 mol de oxígeno gaseoso?

Respuesta 20.2 g de MgO

Explicación Podemos aplicar los pasos anteriores para calcular la masa de MgO que se forma.



Paso 1: El magnesio metálico y el oxígeno diatómico gaseoso son los reactivos; el óxido de magnesio sólido es el producto.

$$2\ Mg(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ MgO(s)$$

Paso 2: Ya sabemos cuántos moles de Mg y O_2 están presentes; son datos del problema. Así pues, lo único que necesitamos es el factor estequiométrico para determinar el número de moles de MgO. Podemos usar la masa molar de MgO para determinar cuántos gramos de ese compuesto se formarán.

Paso 3: Ya conocemos los moles de los reactivos.

Paso 4: Puesto que en este caso ya se conocen los moles de cada reactivo, podemos usar cualquiera de dos factores estequiométricos para calcular los moles de MgO que se forman; ambos dan la misma respuesta:

$$0.500 \text{ mol de Mg} \times \frac{2 \text{ mol de MgO}}{2 \text{ mol de Mg}} = 0.500 \text{ mol de MgO}$$

o bien

$$0.250 \text{ mol de } O_2 \times \frac{2 \text{ mol de MgO}}{1 \text{ mol de } O_2} = 0.500 \text{ mol de MgO}$$

Los gramos de MgO que se forman en la reacción son

$$0.500 \text{ mol de MgO} \times \frac{40.31 \text{ g de MgO}}{1 \text{ mol de MgO}} = 20.2 \text{ g de MgO}$$

Paso 5: La respuesta de 20.2 g de MgO es razonable porque 1 mol de oxígeno produciría 2 mol de MgO (80.6 g); por tanto, un cuarto de mol de oxígeno generará medio mol de óxido de magnesio (20.2 g).

Práctica de resolución de problemas 5.2

El estaño se extrae de su mena cassiterita, SnO_2, por reducción con carbono de hulla.

$$SnO_2(s) + 2\ C(s) \longrightarrow Sn(\ell) + 2\ CO(g)$$

(a) ¿Qué masa de estaño se puede producir a partir de 0.300 mol de cassiterita?
(b) ¿Cuántos moles de carbono se requieren para producir esa cantidad de estaño?

El problema de desafío conceptual PC-5.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.3 Gramos, moles y gramos

Una barra de dulce muy popular contiene 21.1 g de glucosa, $C_6H_{12}O_6$. Cuando una persona come una barra de éstas, la glucosa se metaboliza según la reacción global

$$C_6H_{12}O_6(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

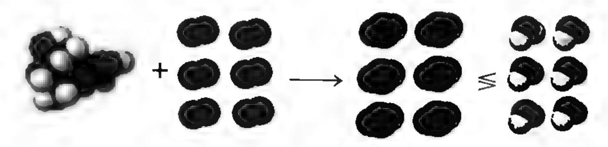
(ecuación no balanceada)

(a) Balancee la ecuación química.
(b) ¿Qué masa de oxígeno se consume en la reacción?
(c) ¿Cuántos gramos de dióxido de carbono y de agua se producen en el metabolismo de los 21.1 g de glucosa de la barra de dulce?

Respuesta (a) $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$; (b) 22.5 g de O_2; (c) 30.9 g de CO_2 y 12.7 g de H_2O

Explicación Primero, balanceamos la ecuación.

$$C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$$



Luego usamos la masa molar para calcular los moles de glucosa a partir de los gramos de glucosa:

$$21.1 \text{ g de glucosa} \times \frac{1 \text{ mol de glucosa}}{180.2 \text{ g de glucosa}} = 0.1170 \text{ mol de glucosa}$$

Luego, usamos los factores estequiométricos y masas molares apropiados para calcular el número de gramos de oxígeno, dióxido de carbono y agua.

$$0.1170 \text{ mol de glucosa} \times \frac{6 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de glucosa}} \times \frac{31.99 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 22.5 \text{ g de } O_2$$

$$0.1170 \text{ mol de glucosa} \times \frac{6 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de glucosa}} \times \frac{44.01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = 30.9 \text{ g de } CO_2$$

y

$$0.1170 \text{ mol de glucosa} \times \frac{6 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de glucosa}} \times \frac{18.02 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mol de } H_2O} = 12.7 \text{ g de } H_2O$$

La masa de agua también puede obtenerse utilizando la conservación de la masa:

Masa total de reactivos = masa total de productos
Masa total de reactivos = 21.1 g de glucosa + 22.5 g de O_2 = 43.6 g
Masa total de productos = CO_2 + ? g de H_2O = 43.6 g
Masa de H_2O = 43.6 g − 30.9 g = 12.7 g

Éstas son respuestas razonables porque aproximadamente 0.1 mol de glucosa deberá requerir aproximadamente 0.6 mol de O_2, y producir aproximadamente 0.6 mol de CO_2 y 0.6 mol de H_2O. Por tanto, ninguna de las masas calculadas deberá ser mayor que la masa molar correspondiente, y ninguna lo es.

Práctica de resolución de problemas 5.3

Un trozo de coque (carbono) pesa 57 g.
(a) ¿Qué masa de oxígeno se requiere para quemarlo hasta monóxido de carbono?
$2\ C(s) + O_2(g) \rightarrow 2\ CO\ (g)$
(b) ¿Cuántos gramos de CO se producen?

5.2 REACCIONES EN LAS QUE ESCASEA UN REACTIVO

En la sección anterior supusimos que estaban presentes cantidades estequiométricas exactas de los reactivos; no quedaba nada de los reactivos una vez concluida la reacción. Sin embargo, esto casi nunca sucede cuando los químicos realizan una síntesis real, sea para obtener cantidades pequeñas en un laboratorio o a gran escala en un proceso industrial. Generalmente un reactivo es más costoso o más difícil de conseguir que otros. Los reactivos más económicos o más asequibles se usan en exceso para asegurar que el material más costoso se convierta totalmente en producto.

La producción industrial de metanol, CH_3OH, es un caso representativo. El metanol, una de las 25 sustancias químicas producidas en mayor cantidad en Estados Unidos, se elabora por la reacción entre el hidrógeno y el monóxido de carbono.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$$

El monóxido de carbono se produce a bajo costo quemando coque (carbono) en una cantidad limitada de aire de modo que no haya suficiente oxígeno para formar dióxido de carbono. La fabricación del hidrógeno es más costosa. Por ello, en la síntesis de metanol se emplea un exceso de monóxido de carbono, y la cantidad de metanol que se produce depende de la cantidad de hidrógeno con que se cuenta. El hidrógeno actúa como reactivo limitante.

Un **reactivo limitante** es el reactivo que se consume por completo durante una reacción. Una vez que se agota el reactivo limitante, ya no puede formarse más producto. *Debemos usar el reactivo limitante como base para calcular la cantidad máxima posible de producto(s)* porque el reactivo limitante limita la cantidad de producto(s) que puede formarse.

Podemos hacer una analogía de un "reactivo limitante" en química con el armado de un folleto que contiene hojas de papel de colores. Cada folleto debe tener cinco hojas amarillas, tres hojas azules y dos hojas rosadas. Tenemos en existencia 400 hojas amarillas, 300 hojas azules y 400 hojas rosas. ¿Cuántos folletos completos podemos armar?

Cada folleto debe tener sus páginas en la proporción 5 amarillas: 3 azules: 2 rosas (análogo a los coeficientes de una ecuación química balanceada). Utilizando las existencias de materias primas y el requisito 5:3:2, sólo podremos armar 80 folletos completos.

Hojas en existencia	**Requeridas para un folleto**	**Armado**
Amarillas: 400	5	$400 \text{ hojas amarillas} \times \dfrac{1 \text{ folleto}}{5 \text{ hojas amarillas}} = 80 \text{ folletos;}$ quedan 0 hojas amarillas
Azules: 300	3	$80 \text{ folletos} \times \dfrac{3 \text{ hojas azules}}{1 \text{ folleto}} = 240 \text{ hojas azules}$ gastadas; quedan 60
Rosas: 400	2	$80 \text{ folletos} \times \dfrac{2 \text{ hojas rosas}}{1 \text{ folleto}} = 160 \text{ hojas rosas}$ gastadas; quedan 240

Los 80 folletos consumen todas las hojas amarillas, lo que las convierte en el "reactivo "limitante" (Figura 5.3). En total, los 80 folletos contienen un total de 400 hojas amarillas, 240 azules y 160 rosas; sobran 60 hojas azules y 240 hojas rosas.

Al determinar cuántos folletos era posible armar, el "reactivo limitante" fueron las hojas amarillas. De forma similar, es preciso identificar el reactivo limitante en una reacción química para determinar cuánto producto se formará si todos los reactivos se convierten en el producto deseado. El ejemplo de resolución de problemas 5.4 ilustra

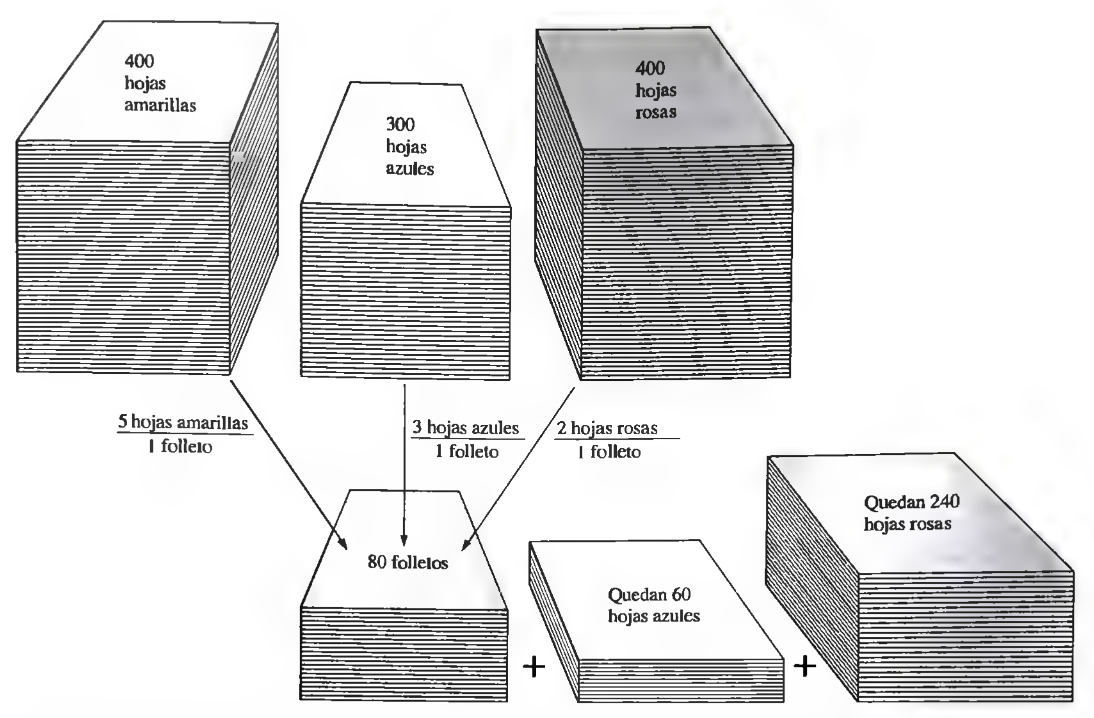


Figura 5.3 **Reactivo limitante en el armado de un folleto.** Armado de un folleto de diez hojas que requiere cinco hojas de papel amarillo, tres hojas de papel azul y dos hojas de papel rosa por folleto. Las hojas amarillas son el "reactivo limitante" porque se gastan las 400 hojas amarillas al producir 80 folletos, y quedan sin usarse 60 hojas azules y 240 hojas rosas.

dos métodos para identificar un reactivo limitante: el método de proporciones y el método de masas.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.4 Reactivo limitante

En un experimento de laboratorio de química general un estudiante prepara aspirina (ácido acetilsalicílico, $C_9H_8O_4$) haciendo reaccionar ácido salicílico, $C_7H_6O_3$ (abreviado Ac. Sal.) con anhídrido acético, $C_4H_6O_3$ (An. Ac.):

$$2\ C_7H_6O_3(s) \quad + \quad C_4H_6O_3(\ell) \longrightarrow 2\ C_9H_8O_4(s) + H_2O(\ell)$$

ácido salicílico	anhídrido acético	aspirina
(Ac. Sal.)	(An. Ac.)	
138 g/mol	102 g/mol	180 g/mol

El libro de laboratorio dice que hay que usar 2.0 g de ácido salicílico y 5.4 g de anhídrido acético. (a) ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Qué masa máxima de aspirina se puede preparar con esas cantidades?

Respuesta (a) El ácido salicílico es el reactivo limitante; (b) 2.5 g de aspirina.

Explicación *Método 1 (método de proporciones):* El reactivo limitante puede identificarse determinando el número de moles de cada reactivo con que se cuenta y comparando su relación molar con la relación molar de los coeficientes estequiométricos. Los moles de cada reactivo son

$$2.0 \text{ g de Ac. Sal.} \times \frac{1 \text{ mol de Ac. Sal.}}{138 \text{ g de Ac. Sal.}} = 0.0145 \text{ mol de Ac. Sal.}$$

$$5.4 \text{ g de An. Ac.} \times \frac{1 \text{ mol de An. Ac.}}{102 \text{ g de An. Ac.}} = 0.0529 \text{ mol de An. Ac.}$$

Si dividimos los moles de ácido salicflico que tenemos entre los moles de anídrido acético que tenemos veremos que la proporción es menor que la relación estequiométrica 2:1 del ácido salicíclico al anhídrido acético en la ecuación balanceada.

$$\text{Moles de reactivos disponibles} = \frac{0.0145 \text{ mol de Ac. Sal.}}{0.0529 \text{ mol de An. Ac.}} = \frac{0.27 \text{ mol de Ac. Sal.}}{1.0 \text{ mol de An. Ac.}}$$

$$\text{Relación estequiométrica} = \frac{2 \text{ mol de Ac. Sal.}}{1 \text{ mol de An. Ac.}}$$

Contamos con menos ácido salicflico del que necesitamos para reaccionar con todo el anhídrido acético disponible. Por tanto, el ácido salicflico es el reactivo limitante y la cantidad de aspirina que puede producirse se calcula a partir de 0.014 mol de ácido salicílico.

$$0.014 \text{ mol de Ac. Sal.} \times \frac{2 \text{ mol de aspirina}}{2 \text{ mol de Ac. Sal.}} \times \frac{180 \text{ g de aspirina}}{1 \text{ mol de aspirina}} = 2.5 \text{ g de aspirina}$$

Podemos resumir la información del ejemplo en una tabla. Los valores de cambio corresponden a las cantidades dictadas por los factores estequiométricos de la ecuación química balanceada. El signo negativo indica un agotamiento de ese reactivo al convertirse en productos.

	$2\ C_7H_6O_3$ Ácido salicílico	**$+\ C_4H_6O_3$** Anhídrido acético	**$\longrightarrow 2\ C_9H_8O_4\ +$** Aspirina	**H_2O** Agua
Cant. inicial	0.014 mol	0.053 mol	0 mol	0 mol
Cambio durante la reacción	−0.014 mol	−0.0073 mol	0.014 mol	0.0073 mol
Cant. al término de la reacción	0 mol	0.046 mol	0.014 mol	0.0073 mol

Método 2 (método de masas): Otra forma de identificar el ácido salicílico como el reactivo limitante consiste en calcular la cantidad de aspirina que se produciría con 0.014 mol de ácido salicílico y una cantidad ilimitada de anhídrido acético, o con 0.053 mol de anhídrido acético y una cantidad ilimitada de ácido salicílico. El reactivo limitante produce menos aspirina.

Cantidad de aspirina producida a partir de 0.014 mol de ácido salicílico y una cantidad ilimitada de anhídrido acético

$$0.014 \text{ mol de Ac. Sal.} \times \frac{2 \text{ mol de aspirina}}{2 \text{ mol de Ac. Sal.}} \times \frac{180 \text{ g de aspirina}}{1 \text{ mol de aspirina}} = 2.5 \text{ g de aspirina}$$

Cantidad de aspirina producida a partir de 0.053 mol de anhídrido acético y una cantidad ilimitada de ácido salicílico

$$0.053 \text{ mol de An. Ac.} \times \frac{2 \text{ mol de aspirina}}{1 \text{ mol de An. Ac.}} \times \frac{180 \text{ g de aspirina}}{1 \text{ mol de aspirina}} = 19 \text{ g de aspirina}$$

Esta comparación muestra que la cantidad de ácido salicílico disponible produciría menos aspirina que la cantidad de anhídrido disponible, lo cual es una prueba adicional de que el ácido salicílico es el reactivo limitante. El uso de anhídrido acético en exceso es lógico económica y químicamente porque el anhídrido acético cuesta cerca de la mitad de lo que cuesta el ácido salicílico.

Práctica de resolución de problemas 5.4

El disulfuro de carbono reacciona con oxígeno para formar dióxido de carbono y dióxido de azufre:

$$CS_2(\ell) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + SO_2(g)$$

Se hace reaccionar una mezcla de 3.5 g de CS_2 y 1.75 g de O_2.
(a) Balancee la ecuación.
(b) ¿Cuál es el reactivo limitante?
(c) ¿Cuántos gramos de dióxido de azufre se pueden formar como máximo?

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.5 Reactivo limitante

El carburo de silicio, SiC, también conocido como carborundo (Figura 5.4), es un abrasivo industrial importante que se prepara mediante la reacción a altas temperaturas de SiO_2 con carbono.

$$SiO_2(s) + 3\ C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2\ CO(g)$$

(a) Determine el reactivo limitante cuando reacciona una mezcla de 5.00×10^3 g de SiO_2 y 5.00×10^3 g de carbono. (b) ¿Cuántos gramos de carborundo se pueden formar como máximo? (c) ¿Cuántos gramos del reactivo en exceso quedan al término de la reacción?

Respuesta (a) El SiO_2 es el reactivo limitante; (b) 3.34×10^3 g de SiC; (c) Quedan 2.01×10^3 g de C.

Explicación Comenzamos por determinar de cuántos moles de cada reactivo disponemos.

$$5.00 \times 10^3 \text{ g de } SiO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } SiO_2}{60.1 \text{ g de } SiO_2} = 83.19 \text{ mol de } SiO_2$$

$$5.00 \times 10^3 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.01 \text{ g de C}} = 416.3 \text{ mol de C}$$

Las masas de carborundo producidas, con base en las masas disponibles de cada reactivo, son

$$83.19 \text{ mol de } SiO_2 \times \frac{1 \text{ mol de SiC}}{1 \text{ mol de } SiO_2} \times \frac{40.10 \text{ g de SiC}}{1 \text{ mol de SiC}} = 3.34 \times 10^3 \text{ g de SiC}$$

$$416.3 \text{ mol de C} \times \frac{1 \text{ mol de SiC}}{13 \text{ mol de C}} \times \frac{40.10 \text{ g de SiC}}{1 \text{ mol de SiC}} = 5.56 \times 10^3 \text{ g de SiC}$$

Es evidente que la cantidad de carborundo que puede formarse empleando las cantidades dadas de carbono y dióxido de silicio está controlada por la cantidad de dióxido de silicio; éste es el reactivo limitante. La reacción consumió sólo 250. moles de carbono, de los 416.3 que estaban disponibles.

$$83.19 \text{ mol de } SiO_2 \times \frac{3 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } SiO_2} = 250. \text{ mol de C}$$

Esto deja 166. mol de carbono (2.00×10^3 g de C) sin reaccionar.

$$166. \text{ mol de C sin reaccionar} \times \frac{12.01 \text{ g de C}}{1.00 \text{ mol de C}} = 2.00 \times 10^3 \text{ g de C sin reaccionar}$$

Práctica de resolución de problemas 5.5

Construya una tabla similar a la del ejemplo de resolución de problemas 5.4 para resumir la síntesis de carborundo descrita en el ejemplo de resolución de problemas 5.5.

Figura 5.4 Carburo de silicio, SiC. La rueda de amolar (izquierda) está recubierta con SiC. El carburo de silicio natural (derecha) también se conoce como carborundo y es una de las sustancias más duras que se conocen, lo que lo hace valioso como abrasivo. *(C. D. Winters)*

Es útil, aunque no necesario, calcular la cantidad de reactivo en exceso restante para verificar que el reactivo en exceso no sea el reactivo limitante

PRÁCTICA QUÍMICA

Vinagre y bicarbonato: un experimento de estequiometría

Este experimento enfoca las reacciones entre los carbonatos metálicos y los ácidos. Por ejemplo, la piedra caliza reacciona con el ácido clorhídrico para dar cloruro de calcio, dióxido de carbono y agua:

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

De forma similar, el bicarbonato para hornear (bicarbonato de sodio) y el vinagre (ácido acético acuoso) reaccionan para dar acetato de sodio, dióxido de carbono y agua:

$$NaHCO_3(s) + CH_3CO_2H(ac) \longrightarrow NaCH_3CO_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

En este experimento queremos explorar la relación entre la cantidad de ácido o carbonato empleada y la cantidad de dióxido de carbono que se desprende. Para efectuar el experimento se necesita bicarbonato para hornear, vinagre, un globo pequeño y un frasco con cuello angosto y un volumen de unos 100 mL. El globo deberá quedar ajustado al colocarse en el cuello del frasco, pero no deberá ser difícil colocarlo. (Podría entrar más fácilmente si el globo y el frasco están húmedos.) Infle el globo antes para comprobar que no tenga fugas.

Coloque una cucharadita rasa de bicarbonato en el globo. (Puede hacer un embudo con una hoja de papel enrollada para meter más fácilmente el bicarbonato en el globo.) Agregue 3 cucharaditas de vinagre al frasco y monte el globo en el cuello del frasco. Voltee el globo para que el bicarbonato caiga en el frasco y luego agite el frasco para asegurarse de que el vinagre y el bicarbonato se mezclen bien. ¿Qué observa? ¿El globo se infla? Si es así, ¿por qué?

Repita ahora el experimento varias veces utilizando las siguientes cantidades de vinagre y bicarbonato:

Bicarbonato	Vinagre
1 cucharadita	1 cucharadita
1 cucharadita	4 cucharaditas
1 cucharadita	7 cucharaditas
1 cucharadita	10 cucharaditas

Utilice un globo nuevo en cada ocasión y enjuague el frasco después de cada prueba y en cada una registre qué tanto se infla el globo.

¿Existe una relación entre las cantidades de vinagre y bicarbonato empleadas y el grado en que se infla el globo? Si la hay, ¿cómo puede explicarla?

En qué punto un aumento en la cantidad de vinagre no hace que aumente el volumen del globo? Con base en lo que sabemos de las reacciones químicas, ¿cómo puede ser que al aumentar la cantidad de un reactivo no se afecte el tamaño del globo?

Material para el estudio de la reacción entre el bicarbonato de sodio y el ácido acético. *(C. D. Winters)*

Ejercicio 5.3 Reactivo limitante

La urea se utiliza como fertilizante porque puede reaccionar con agua para liberar amoniaco, que proporciona nitrógeno a las plantas.

$$(NH_2)_2CO(s) + H_2O(\ell) \rightarrow 2\ NH_3(ac) + CO_2(g)$$

(a) Determine el reactivo limitante cuando se combinan 300 g de urea y 100 g de agua.

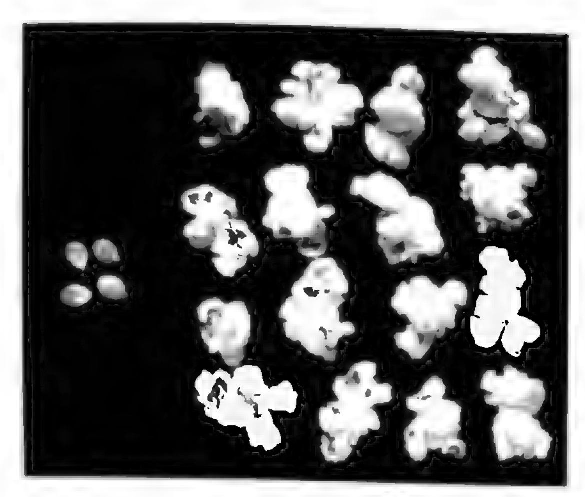


Figura 5.5 Rendimiento de rosetas de maíz. Comenzamos con 20 granos de maíz y vimos que sólo 16 de ellos reventaron. El rendimiento porcentual de rosetas de nuestra "reacción" fue $(16/20) \times 100\% = 80\%$. *(C. D. Winters)*

(b) ¿Cuántos gramos de amoniaco y de dióxido de carbono se forman?
(c) ¿Qué masa del reactivo en exceso queda después de la reacción?

5.3 EVALUACIÓN DEL ÉXITO DE UNA SÍNTESIS: RENDIMIENTO PORCENTUAL

El rendimiento teórico se debe basar en la cantidad del reactivo limitante.

Se dice que una reacción que forma la cantidad del producto deseado calculada con base en una cantidad dada de reactivo limitante tiene un rendimiento del 100%. Esta cantidad máxima posible de producto que se forma cuando todo el reactivo limitante se convierte en el o los productos deseados se denomina **rendimiento teórico.** En muchos casos el **rendimiento real,** la cantidad de producto deseado que realmente se obtiene de una síntesis en un laboratorio o planta química industrial, es menor que el rendimiento teórico.

La eficiencia de un método de síntesis dado se evalúa calculando el **rendimiento porcentual** (Figura 5.5), que se define como

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\%$$

El rendimiento porcentual se puede aplicar, por ejemplo, a la síntesis de aspirina que describimos en el ejemplo de resolución de problemas 5.4 (Figura 5.6). Supongamos que un estudiante lleva a cabo la síntesis y obtiene 2.2 g de aspirina en lugar del rendimiento teórico de 2.7 g. ¿Qué rendimiento porcentual tiene esta reacción?

$$\text{Rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} \times 100\% = \frac{2.2\text{ g}}{2.7\text{ g}} \times 100\% = 82\%$$

Aunque esperamos obtener un rendimiento lo más cercano al teórico que se pueda, pocas reacciones o manipulaciones experimentales son tan eficientes, a pesar de las condiciones experimentales controladas y de las técnicas de laboratorio cuidadosas. Pueden ocurrir reacciones colaterales que formen productos distintos del deseado, y durante el

Figura 5.6 Remedios contra el dolor que no requieren receta. La aspirina, un sólido blanco ($C_9H_8O_4$), se prepara por la reacción entre el ácido salicílico ($C_7H_6O_3$) y el anhídrido acético ($C_4H_6O_3$). Otros analgésicos contienen otros compuestos activos como acetaminofeno ($C_8H_9NO_2$) e ibuprofeno ($C_{13}H_{18}O_2$), que son muy diferentes de la aspirina. *(C. D. Winters)*

aislamiento y purificación del producto deseado se podría perder una parte. Cuando los químicos informan de la síntesis de un compuesto nuevo o del desarrollo de una síntesis nueva, indican el rendimiento porcentual de la reacción o de la serie global de reacciones. Así, otros químicos que deseen repetir la síntesis tendrán una idea de qué tanto producto pueden esperar de cierta cantidad de reactivos, las materias primas.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.6 Rendimiento porcentual

El ácido acético (CH_3CO_2H) se produce industrialmente por la combinación directa de metanol (CH_3OH) con monóxido de carbono (CO):

$$CH_3OH(\ell) + CO(g) \longrightarrow CH_3CO_2H(\ell)$$

¿Cuántos gramos de metanol tienen que reaccionar con monóxido de carbono en exceso para preparar 5.0×10^3 g de ácido acético si el rendimiento esperado es del 88%?

Respuesta 3.0×10^3 g de metanol.

Explicación El primer paso es calcular el rendimiento teórico. Si expresamos el rendimiento del 88% como fracción decimal tendremos

$$\frac{\text{rendimiento real}}{\text{rendimiento teórico}} = 88\% = 0.88$$

$$\text{Rendimiento teórico} = \frac{5.0 \times 10^3 \text{ g de ácido acético}}{0.88} = 5.7 \times 10^3 \text{ g de ácido acético}$$

El monóxido de carbono está en exceso, así que el metanol, el reactivo limitante, determina la cantidad máxima de ácido acético que se puede formar. La masa de metanol requerida se puede calcular a partir del rendimiento teórico de ácido acético y del factor estequiométrico de 1:1 para el metanol y el ácido acético.

$$5.7 \times 10^3 \text{ g de ácido acético} \times \frac{1 \text{ mol de ácido acético}}{60.0 \text{ g de ácido acético}} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol de metanol}}{1 \text{ mol de ácido acético}}}_{\text{factor estequiométrico}}$$

$$\times \frac{32.0 \text{ g de metanol}}{1 \text{ mol de metanol}}$$

$$= 3.0 \times 10^3 \text{ de metanol}$$

Práctica de resolución de problemas 5.6

Usted calienta 2.50 g de cobre con un exceso de azufre y sintetiza así 2.53 g de sulfuro de cobre(I), Cu_2S:

$$16\ Cu(s) + S_8(s) \rightarrow 8\ Cu_2S(s)$$

El profesor de laboratorio espera que los estudiantes tengan un rendimiento de por lo menos el 60% en esta reacción. ¿Su síntesis cumple con esta norma?

Ejercicio 5.4 Rendimiento porcentual

El rendimiento porcentual puede reducirse a causa de reacciones colaterales que dan productos no deseados, y de técnicas de laboratorio deficientes durante el aislamiento y purificación del producto deseado. Identifique otros dos factores que podrían dar pie a un rendimiento porcentual bajo.

5.4 ECUACIONES QUÍMICAS Y ANÁLISIS QUÍMICO

En los últimos años ha aumentado nuestra preocupación por los problemas ambientales, por ello necesitamos saber qué sustancias químicas hay en nuestro entorno y en qué cantidades. Para ello nos apoyamos en la química analítica, un campo en el que los químicos identifican creativamente sustancias puras y miden las cantidades de los componentes de mezclas. Aunque actualmente la química analítica se efectúa a menudo con métodos instrumentales, las reacciones químicas clásicas y la estequiometría siguen desempeñando un papel central.

El análisis de mezclas a menudo presenta un reto. Se puede requerir mucha imaginación para encontrar la forma de usar la química para averiguar qué contienen, y en qué cantidades. No obstante, podemos ilustrar la forma de resolver problemas de química analítica con un ejemplo razonablemente sencillo. Examinaremos el problema de determinar la pureza de una muestra de cloruro de potasio (KCl), un compuesto iónico utilizado como sustituto de la sal por las personas que deben limitar su ingestión de cloruro de sodio (NaCl).

La pureza de una muestra de KCl se puede determinar disolviendo la muestra en agua y añadiendo un exceso de solución de nitrato de plata ($AgNO_3$) para precipitar AgCl (Figura 5.7). El AgCl precipitado puede secarse y pesarse. La pureza de la muestra se define como la fracción de la muestra (expresada como porcentaje) que es KCl.

Figura 5.7 Precipitación de cloruro de plata. La adición de cloruro de potasio acuoso, KCl, al nitrato de plata acuoso, $AgNO_3$, produce un precipitado de cloruro de plata blanco, AgCl, y una solución acuosa de nitrato de potasio, KNO_3. *(C. D. Winters)*

$$\mathrm{KCl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow AgCl(s) + KNO_3(ac)}$$

En un caso específico, 147 mg de KCl impuro se disolvieron en agua y se añadió un exceso de solución de nitrato de plata hasta que dejó de precipitarse cloruro de plata. La masa de AgCl seco fue de 240 mg. ¿Qué pureza tenía el KCl?

Podemos vincular la masa de AgCl con la masa de KCl a través de los moles de la ecuación balanceada: 1 mol de KCl a 1 mol de AgCl. Primero averiguamos cuántos moles de AgCl se formaron.

$$240 \text{ mg AgCl} \times \frac{1 \text{ g de AgCl}}{10^3 \text{ mg de AgCl}} \times \frac{1 \text{ mol de AgCl}}{143.4 \text{ g de AgCl}} = 1.674 \times 10^{-3} \text{ mol de AgCl}$$

Luego, utilizando el factor estequiométrico y la masa molar del KCl, calculamos la masa de KCl que estaba presente en la muestra:

$$1.674 \times 10^{-3} \text{ mol de AgCl} \times \frac{1 \text{ mol de KCl}}{1 \text{ mol de AgCl}} \times \frac{74.55 \text{ g de KCl}}{1 \text{ mol de KCl}} \times \frac{10^3 \text{ mg de KCl}}{1 \text{ g de KCl}} = 124.8 \text{ mg KCl}$$

Esta masa es menor que la masa de la muestra de KCl, lo que indica que la muestra no era KCl puro. Su porcentaje de pureza es del 85.0%:

$$\frac{\text{Masa de KCl}}{\text{Masa de la muestra}} \times 100\% = \frac{124.8 \text{ mg de KCl}}{147 \text{ mg de muestra}} \times 100\% = 85.0\%$$

Ejercicio 5.5 Análisis por precipitación

Sugiera dos o más razones por las que un análisis de KCl precipitando AgCl como se describe podría dar resultados incorrectos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.7 Evaluación de una mena

El porcentaje en peso de dióxido de titanio (TiO_2) de una mena se puede evaluar al hacer reaccionar la mena con trifluoruro de bromo y medir la masa de oxígeno gaseoso que se desprende.

$$3\ \mathrm{TiO_2(s)} + 4\ \mathrm{BrF_3}(\ell) \longrightarrow 3\ \mathrm{TiF_4(s)} + 2\ \mathrm{Br_2}(\ell) + 3\ \mathrm{O_2(g)}$$

Retrato de un científico • *Marion David Francis (1923–)*

Podríamos pensar que casi no hay relación, o no la hay, entre los dentífricos y la química, pero la carrera como investigador de Marion David Francis en Procter & Gamble (1956-1993) estuvo íntimamente ligada a ellos.

Aunque una buena parte de las investigaciones químicas parte de una búsqueda de respuestas a la pregunta "¿Por qué?", Francis trató más bien de contestar la pregunta "¿Por qué no?": ¿Por qué los dientes no se disuelven en las condiciones ácidas causadas por los residuos de alimentos en la boca? Sus investigaciones descubrieron que la principal sustancia del esmalte de los dientes, la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3OH$, debería disolverse en condiciones ácidas. Lo que sucede es que se convierte en la superficie de los dientes en una película muy delgada de monohidrógeno fosfato de calcio dihidratado, $CAHPO_4 \cdot 2\ H_2O$, que es insoluble en ácido.

Sus investigaciones posteriores sobre la química del esmalte dental y su degradación llevaron a Procter & Gamble primero a añadir fluoruro estanoso, SnF_2, y posteriormente fluoruro de sodio, NaF, a su dentífrico Crest. En 1960 esta innovación obtuvo el poco común apoyo de la American Dental Association: "Crest ha demostrado ser un dentífrico eficaz para prevenir las caries que puede ser de gran valor cuando se le usa en un programa asiduo de higiene oral y cuidado profesional." La anterior es una forma un tanto locuaz de decir que la fluoruración de las pastas dentales funciona, como pone de manifiesto su uso en Crest y muchas otras marcas comerciales. La fluoruración es eficaz porque los iones fluoruro sustituyen a los iones hidróxido de la hidroxiapatita para formar fluoroapatita, $[Ca_3(PO_4)_2]_3 \cdot CaF_2$, que es más resistente a los ácidos.

El sarro de los dientes, una acumulación indeseable de una sustancia insoluble a base de calcio, también atrajo la atención de Francis. Esta vez, en lugar de tratar de encontrar algo que evitara la disolución, trató de descubrir una sustancia que disolviera el sarro y evitara su acumulación. Esa sustancia resultó ser el pirofosfato de sodio, $Na_4P_4O_7$, también utilizado en detergentes para lavar la ropa. El ion pirofosfato, $P_4O_7^{4-}$, bloquea la formación de depósitos de sarro uniéndose con los iones de calcio. El pirofosfato de calcio es un ingrediente activo de muchos enjuagues bucales comerciales.

En 1996 Marion Francis recibió la Medalla Perkin, un prestigioso galardón que otorga anualmente la Sección Estadounidense de la Sociedad de la Industria Química. Francis fue honrado por su sobresaliente aplicación de la química al desarrollo de excepcionales aditivos para dentífricos que evitan las caries dentales y la formación de sarro. Sus amplios conocimientos le permitieron utilizar principios fundamentales de la química analítica, la física y la bioquímica para desarrollar estas sustancias que reducen el problema de salud pública que representan las caries dentales.

Marion David Francis *(Cortesía de Procter & Gamble)*

Si 2.3676 g de una mena que contiene TiO_2 generan 0.143 g de O_2, ¿qué porcentaje por masa de TiO_2 hay en la muestra?

Respuesta 15.0% TiO_2

Explicación El porcentaje por masa de TiO_2 es

$$\text{Porcentaje por masa de } TiO_2 = \frac{\text{masa de } TiO_2}{\text{masa de la muestra}} \times 100\%$$

Se da la masa de la muestra, y la masa de TiO_2 se puede determinar a partir de la masa conocida de oxígeno y de la ecuación balanceada.

$$0.143 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.00 \text{ g de } O_2} \times \frac{3 \text{ mol de } TiO_2}{3 \text{ mol de } O_2} \times \frac{79.88 \text{ g de } TiO_2}{1 \text{ mol de } TiO_2} = 0.3569 \text{ g de } TiO_2$$

El porcentaje por masa de TiO_2 es

$$\frac{0.3569 \text{ g de } TiO_2}{2.376 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 15.0\%$$

El dióxido de titanio es un producto comercial valioso tan ampliamente utilizado en pinturas y pigmentos que una mena, aunque tenga sólo un 15% de TiO_2, se puede explotar con provecho.

Práctica de resolución de problemas 5.7

La pureza del magnesio metálico se puede determinar al hacer reaccionar el metal con ácido clorhídrico en exceso para formar $MgCl_2$, y luego evaporar el agua de la solución resultante y pesar el $MgCl_2$ sólido que se forma.

$$Mg(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2(g)$$

Calcule el porcentaje de magnesio en una muestra de 1.72 g que produjo 6.46 g de $MgCl_2$ al reaccionar con HCl en exceso.

5.5 COMPOSICIÓN PORCENTUAL Y FÓRMULAS EMPÍRICAS

En la sección 3.14 utilizamos datos de composición porcentual para deducir fórmulas empíricas y moleculares, pero nada dijimos acerca de cómo se obtienen tales datos. El **análisis por combustión** es una forma de obtener datos de composición porcentual para los compuestos que arden en oxígeno. Este método de análisis a menudo se utiliza para compuestos orgánicos, muchos de los cuales contienen carbono e hidrógeno. El carbono se convierte en dióxido de carbono, y el hidrógeno se convierte en agua. Estos productos de la combustión se recogen, pesan y usan para calcular las cantidades de carbono e hidrógeno en la sustancia original (Figura 5.8). Muchos compuestos de carbono e hidrógeno también contienen oxígeno. En tales casos, la masa de oxígeno en la muestra se puede determinar simplemente por diferencia.

$$\text{Masa de oxígeno} = \text{masa de la muestra} - (\text{masa de C} + \text{masa de H})$$

Un químico analítico utilizó análisis por combustión para determinar la fórmula empírica del MTBE, un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno utilizado para elevar el índice de octano de las gasolinas de otra compañía. La combustión de 0.2250 g de MTBE puro produjo 0.5616 g de CO_2 y 0.2749 g de H_2O. Un experimento distinto reveló que la masa molar del MTBE es de 88.15 g/mol.

El MTBE, un aditivo de la gasolina, es metil terbutil éter.

Lo que se busca aquí es determinar *a*, *b* y *c* en la fórmula empírica del MTBE, $C_aH_bO_c$. Recuerde que en el capítulo 3 vimos que los subíndices de una fórmula química nos dicen cuántos moles de átomos de cada elemento hay en 1 mol del compuesto. Lo primero que hacemos es determinar cuántos gramos de carbono, hidrógeno

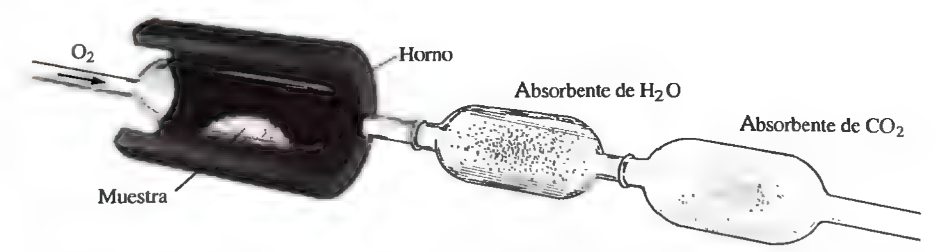


Figura 5.8 Análisis por combustión. Si un compuesto que contiene C y H se quema en oxígeno, se forman CO_2 y H_2O, y se puede determinar la masa de cada uno. El H_2O se absorbe con perclorato de magnesio, y el CO_2 se absorbe con NaOH finamente dividido contenido en asbesto. La masa de cada absorbente antes y después de la combustión da las masas de CO_2 y H_2O. Sólo se necesitan unos cuantos miligramos de un compuesto combustible para el análisis.

y oxígeno había en la muestra original. *Todo* el carbono del CO_2 y todo el hidrógeno del H_2O provino de la muestra de MTBE que se quemó, así que podemos trabajar hacia atrás para determinar la composición del MTBE.

Primero calculamos las masas de carbono e hidrógeno en la muestra original.

$$0.5616 \text{ g de } CO_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{44.009 \text{ g de } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } CO_2} \times \frac{12.011 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}}$$

$$= 0.15327 \text{ g de C en la muestra original quemados a } CO_2$$

$$0.2749 \text{ g de } H_2O \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.015 \text{ g de } H_2O} \times \frac{2 \text{ mol de H}}{1 \text{ mol de } H_2O} \times \frac{1.0079 \text{g de H}}{1 \text{ mol de H}}$$

$$= 0.030760 \text{ g de H en la muestra original quemados a } H_2O$$

La cantidad de oxígeno en la muestra original se puede calcular por diferencia:

Masa de O en la muestra =
0.2250 g de muestra − (0.15327 g de C en la muestra + 0.030760 g de H en la muestra) = 0.04097 g de O en la muestra original

Ahora podemos calcular, a partir de los datos de masa, cuántos moles de cada elemento había en la muestra.

$$0.15327 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.011 \text{ g de C}} = 0.012760 \text{ mol de C}$$

$$0.030760 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.0079 \text{ g de H}} = 0.030519 \text{ mol de H}$$

$$0.04097 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{15.999 \text{ g de O}} = 0.0025607 \text{ mol de O}$$

A continuación, determinamos las relaciones molares de los elementos en el compuesto.

$$\frac{0.012760 \text{ mol de C}}{0.0025607 \text{ mol de O}} = \frac{4.983 \text{ mol de C}}{1.000 \text{ mol de O}} \quad \text{y} \quad \frac{0.030519 \text{ mol de H}}{0.0025607 \text{ mol de O}} = \frac{11.92 \text{ mol de H}}{1.000 \text{ mol de O}}$$

```
   H       CH3
   |       |
H—C—O—C—CH3
   |       |
   H       CH3
```

MTBE

Los cocientes son muy cercanos a 5.00 mol de C : 12.0 mol de H : 1.00 mol de O, lo que da la fórmula empírica del MTBE como $C_5H_{12}O$. De esta fórmula podemos calcular una masa molar empírica de 88.15 g. Puesto que las masas molares calculada y experimental son iguales, la fórmula molecular del MTBE es también $C_5H_{12}O$.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.8 Fórmula empírica a partir de un análisis por combustión

Suponga que logró aislar un compuesto de las hojas de los tréboles y quiere conocer su fórmula empírica como primer paso para identificarla. Usted sabe que el compuesto contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno, así que usa análisis por combustión. Al quemar 0.514 g del compuesto se producen 0.501 g de CO_2 y 0.103 g de H_2O. ¿Qué fórmula empírica tiene el compuesto? Otro experimento revela que la masa molar del compuesto es de 90.04 g/mol. ¿Qué fórmula molecular tiene?

Respuesta La fórmula empírica es CHO_2; la fórmula molecular es $C_2H_2O_4$.

Explicación Todo el carbono e hidrógeno del compuesto se queman para dar dióxido de carbono y agua, respectivamente. Por tanto, usamos las masas de CO_2 y H_2O para averiguar cuántos moles de C y H, respectivamente, había en el compuesto desconocido.

$$0.501\text{ g de }CO_2 \times \frac{1\text{ mol de }CO_2}{44.01\text{ g de }CO_2} = 0.01138\text{ mol de }CO_2$$

$$0.103\text{ g }H_2O \times \frac{1\text{ mol de }H_2O}{18.02\text{ g de }H_2O} = 0.005716\text{ mol de }H_2O$$

Ahora podemos convertir los moles de CO_2 y H_2O que se generaron por la combustión del compuesto desconocido en las masas de C y H que había originalmente en la muestra de ese compuesto.

$$0.01138\text{ mol de }CO_2 \times \frac{1\text{ mol de C}}{1\text{ mol de }CO_2} \times \frac{12.01\text{ g de C}}{1\text{ mol de C}} = 0.1366\text{ g de C había en la muestra quemada}$$

$$0.005716\text{ mol }H_2O \times \frac{2\text{ mol de H}}{1\text{ mol de }H_2O} \times \frac{1.008\text{ g de H}}{1\text{ mol de H}} = 0.01152\text{ g de H había en la muestra quemada}$$

Estos cálculos revelan que la muestra de 0.514 g del compuesto desconocido contiene 0.1366 g de C y 0.01152 g de H; la masa restante, 0.3659 g, debe ser oxígeno.

$$0.1366\text{ g de C} + 0.01152\text{ g de H} + 0.3659\text{ g de O} = 0.514\text{ g de muestra}$$

Si determinamos el número de moles de cada elemento que hay en el compuesto desconocido podremos conocer su fórmula empírica (Sección 3.14).

$$0.1366\text{ g de C} \times \frac{1\text{ mol de C}}{12.01\text{ g de C}} = 0.01137\text{ mol de C}$$

$$0.01152\text{ g de H} \times \frac{1\text{ mol de H}}{1.008\text{ g de H}} = 0.01142\text{ mol de H}$$

$$0.3659\text{ g de O} \times \frac{1\text{ mol de O}}{16.00\text{ g de O}} = 0.02286\text{ mol de O}$$

Para obtener las relaciones molares de los elementos dividimos los moles de cada elemento entre el número *más pequeño* de moles.

$$\frac{0.01142\text{ mol de H}}{0.01137\text{ mol de C}} = \frac{1.004\text{ mol de H}}{1.000\text{ mol de C}} \qquad \frac{0.02286\text{ mol de O}}{0.01137\text{ mol de C}} = \frac{2.010\text{ mol de O}}{1.000\text{ mol de C}}$$

Las relaciones molares indican que por cada átomo de carbono en la molécula hay un átomo de hidrógeno y dos de oxígeno. Por tanto, la *fórmula empírica* del compuesto desconocido es CHO_2, que tiene una masa molar de fórmula empírica de 45.02 g/mol.

Por último, para determinar la fórmula molecular comparamos la masa molar de la fórmula empírica con la masa molar experimental.

$$\frac{90.04\text{ g/mol del compuesto desconocido}}{45.02\text{ g/mol de }CHO_2} = \frac{2.000}{1.000\text{ mol del compuesto desconocido}}$$

Por tanto, la fórmula molecular del compuesto desconocido es $C_2H_2O_4$, dos veces la fórmula empírica.

Si después de dividir entre el número más pequeño de moles las proporciones no son números enteros, multiplique todos los coeficientes por un número que convierta las fracciones en números enteros. Por ejemplo, multiplicar $NO_{2.5}$ por 2 lo convierte en N_2O_5.

Práctica de resolución de problemas 5.8

El fenol es un compuesto de carbono, hidrógeno y oxígeno que se usa comúnmente como desinfectante. Un análisis por combustión de una muestra de 175 mg de fenol produjo 491 mg de CO_2 y 46.5 mg de H_2O.

(a) Calcule la fórmula empírica del fenol.

(b) ¿Qué otra información necesita para determinar si la fórmula empírica es también la fórmula molecular o no?

(a)

(b)

(c)

Figura 5.9 Preparación de soluciones a partir de un soluto sólido. Preparación de una solución acuosa 0.0100 M de $KMnO_4$. (a) Inicialmente, se colocan 1.58 g (0.0100 mol) de $KMnO_4$ sólido en un matraz volumétrico de 1.00 L y se añaden aproximadamente 950 mL de agua destilada. (b) El matraz se agita para acelerar la disolución del $KMnO_4$. (c) Una vez que se disuelve el sólido, se agrega suficiente agua para llenar el matraz hasta la marca grabada en el cuello del matraz volumétrico, la cual indica un volumen de 1.00 L. El matraz se agita otra vez para mezclar perfectamente su contenido. El matraz contiene ahora 1.00 L de una solución 0.0100 M de $KMnO_4$. *(C. D. Winters)*

Ejercicio 5.6 Fórmula a partir de un análisis por combustión

La nicotina, un compuesto que se encuentra en los cigarrillos, contiene C, H y N. Bosqueje un método en el que usaría análisis por combustión para determinar la fórmula empírica de la nicotina.

5.6 UNA SOLUCIÓN PARA LAS SOLUCIONES

Muchas de las sustancias químicas de nuestro cuerpo o de las plantas se disuelven en agua; es decir, están en solución acuosa. Así como un sistema vivo utiliza la química en solución, los químicos también lo hacen, y necesitan trabajar cuantitativamente. Para lograr esto, siguen usando ecuaciones balanceadas y moles, pero miden volúmenes de solución en lugar de masas de sólidos, líquidos y gases. Una solución es una mezcla homogénea de un **soluto,** la sustancia que se disolvió, y el **disolvente,** la sustancia en la que se disolvió el soluto. Para conocer la cantidad de soluto que hay en un volumen dado de una solución líquida es necesario conocer la **concentración** de la solución: las cantidades relativas de soluto y disolvente. La molaridad, que relaciona la cantidad de soluto en moles con el volumen de la solución en litros, es la más útil de las muchas formas de expresar la concentración de una solución cuando se están estudiando reacciones químicas en solución.

Molaridad

La **molaridad** de una solución se define como moles de soluto por litro de solución.

$$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

Observe que el término de volumen es litros de *solución*, *no* litros de disolvente (digamos, agua).

Si, por ejemplo, disolvemos 40.0 g (1.00 mol) de NaOH en suficiente agua para producir una solución cuyo volumen total es de 1.00 L, la solución tendrá una concentración de 1.00 mol de NaOH/1.00 L de solución, y decimos que es una *solución 1.00 molar*. La molaridad de esta solución se informa como 1.00 M, donde la M mayúscula representa moles/litro. La molaridad también se representa encerrando entre corchetes la fórmula de un compuesto o ion, como [NaOH] u $[OH^-]$. Los corchetes indican moles del compuesto o ion por litro de solución.

Podemos preparar una solución de molaridad conocida añadiendo la cantidad requerida de soluto a un matraz volumétrico, agregando un poco de disolvente para disolver todo el soluto, y añadiendo después suficiente disolvente, mezclando continuamente, para llenar el matraz "hasta la marca". Como se aprecia en la figura 5.9, la marca grabada indica el nivel de líquido que corresponde al volumen especificado para el matraz.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.9 Molaridad

Suponga que coloca 0.275 g de K_2CrO_4 en un matraz volumétrico de 500 mL y añade agua hasta que el volumen de la *solución* es exactamente de 500 mL. ¿Qué molaridad tiene el K_2CrO_4 en esta solución?

Respuesta 0.00283 M

Explicación Para calcular la molaridad necesitamos el volumen de la solución en litros y los moles de soluto. En este caso el volumen es 500 mL × (1 L/1000 mL) = 0.500 L. Usamos la masa molar del K_2CrO_4 (194.2 g/mol) para obtener moles a partir de gramos.

$$0.275 \text{ g de } K_2CrO_4 \times \frac{1 \text{ mol de } K_2CrO_4}{194.2 \text{ g de } K_2CrO_4} = 1.416 \times 10^{-3} \text{ mol de } K_2CrO_4$$

Ahora podemos calcular la molaridad.

$$\text{Molaridad de } K_2CrO_4 = \frac{1.416 \times 10^{-3} \text{ mol de } K_2CrO_4}{0.500 \text{ L de solución}} = 2.83 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Podríamos decir que la molaridad es 0.00283 M, o que $[K_2CrO_4] = 0.00283$ M.

Práctica de resolución de problemas 5.9

Calcule la molaridad del sulfato de sodio en una solución que contiene 36.0 g de Na_2SO_4 en 750. mL de solución.

Ejercicio 5.7 Molaridad del colesterol

Un nivel de colesterol en el suero sanguíneo mayor que 240 mg de colesterol por decilitro (0.100 L) de sangre generalmente indica que se requiere intervención médica. Calcule este nivel de colesterol en el suero en términos de molaridad. La fórmula del colesterol es $C_{27}H_{46}O$.

A veces se requiere la molaridad de un ion dado en una solución, y ese valor depende de la fórmula del soluto. Por ejemplo, el cromato de potasio es un compuesto iónico soluble y un electrólito fuerte que se disocia totalmente en solución para formar 2 mol de iones K^+ y 1 mol de iones CrO_4^{2-} por cada mol de K_2CrO_4 que se disuelve:

$$\underset{1 \text{ mol}}{K_2CrO_4(ac)} \longrightarrow \underset{2 \text{ mol}}{2\,K^+(ac)} + \underset{1 \text{ mol}}{CrO_4^{2-}(ac)}$$

100% disociación

La concentración de K^+ es el doble de la concentración de K_2CrO_4 porque cada mol de K_2CrO_4 contiene 2 mol de K^+. Por tanto, la solución 0.00284 M de K_2CrO_4 tiene una concentración de K^+ de $2 \times 0.00283 \text{ M} = 0.00566$ M, y una concentración de CrO_4^{2-} de 0.00283 M.

Ejercicio 5.8 Molaridad

Un estudiante disuelve 6.37 g de nitrato de aluminio en suficiente agua como para tener 250 mL de solución.

(a) Calcule la molaridd del nitrato de aluminio en esta solución.
(b) Calcule la concentración molar de los iones aluminio y lo iones nitrato en esta solución.

Ejercicio 5.9 Molaridad

Un estudiante tiene prisa por preparar una solución 0.1000 M y añade 1.0 L de agua a 0.100 mol de soluto. Él sufre una desilusión cuando se entera de que la concentración del soluto no es 0 100 M. ¿En qué se equivocó?

Preparación de una solución de molaridad conocida diluyendo una más concentrada

Considere dos casos: una cucharadita de azúcar ($C_{12}H_{22}O_{11}$) se disuelve en un vaso de agua y luego la solución de azúcar se vierte en una alberca lleno de agua. La alberca y el vaso contienen el mismo número de moles de azúcar, pero la concentración del azúcar en la alberca es mucho menor porque el volumen de agua en la alberca es mucho mayor que en el vaso.

En muchas situaciones una solución se necesita en una amplia gama de molalidades, como por ejemplo ácido clorhídrico 6 M, 1.0 M y 0.050 M. Para preparar estas soluciones, los químicos utilizan una solución concentrada cuya molaridad se conoce y diluyen muestras de esa solución con agua para preparar soluciones de más baja molaridad. **La dilución de una solución *no* cambia el número de moles de soluto que hay en la muestra, pero sí aumenta el volumen, con lo que la molaridad baja. *Por tanto, los moles de soluto en la solución diluida deben ser los mismos que los que había en la muestra de la solución más concentrada*.**

Por ejemplo, hay 0.15 mol de HCl en 250 mL (0.250 L) de una solución 0.600 M de HCl.

$$0.250 \text{ L} \times \frac{0.600 \text{ mol de HCl}}{\text{L}} = 0.150 \text{ mol de HCl}$$

Si la solución 0.600 M se diluyera a 400 mL, la concentración de HCl bajaría a 0.375 M, pero el número de moles de HCl seguiría siendo el mismo, 0.150 mol de HCl.

$$0.400 \text{ L} \times \frac{0.375 \text{ mol de HCl}}{\text{L}} = 0.150 \text{ mol de HCl}$$

Una forma rápida y útil de verificar un cálculo de dilución es asegurarse de que la molaridad de la solución diluida no se haya vuelto mayor que la de la solución original.

Por consiguiente, los moles en cada caso son iguales y es válida una relación sencilla:

$$\text{Molaridad (conc)} \times \text{V (conc)} = \text{Molaridad (dil)} \times \text{V (dil)}$$

donde Molaridad (conc) y V (conc) representan la molaridad y el volumen (en litros) de la solución concentrada; Molaridad (dil) y V (dil) representan la molaridad y el volumen de la solución diluida. *Si multiplicamos un volumen en litros por la molaridad de un soluto (moles/litro) obtendremos los moles de soluto.*

Podemos calcular, por ejemplo, la concentración de una solución de ácido clorhídrico que se prepara diluyendo 25.0 mL de HCl 6.0 M a 500 mL. En este caso, queremos determinar Molaridad (dil); Molaridad (conc) = 6.0 M, V (conc) = 0.0250 L y V (dil) = 0.500 L. Reacomodamos algebraicamente la relación para obtener la concentración del HCl diluido.

$$\text{Molaridad (dil)} = \frac{\text{Molaridad (conc)} \times \text{V (conc)}}{\text{V (dil)}} = \frac{\frac{6.0 \text{ mol}}{\text{L}} \times 0.0250 \text{ L}}{0.500 \text{ L}} = 0.30 \text{ mol/L}$$

Una solución diluida siempre tiene una molaridad más baja que la solución original (*stock*) más concentrada (Figura 5.10).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.10 Concentración de soluciones y dilución

¿Cómo podemos preparar 400 mL de HNO_3 2.00 M a partir de ácido nítrico concentrado, HNO_3 16.0 M?

Respuesta Añadimos 50.0 mL del ácido concentrado a suficiente agua para tener un volumen total de 400 mL de solución.

Explicación Éste es un problema de dilución en el que se conocen las concentraciones de las soluciones más concentrada (16.0 M) y menos concentrada (2.00 M), así como el volumen de la solución diluida (0.400 L). Necesitamos el volumen del ácido nítrico

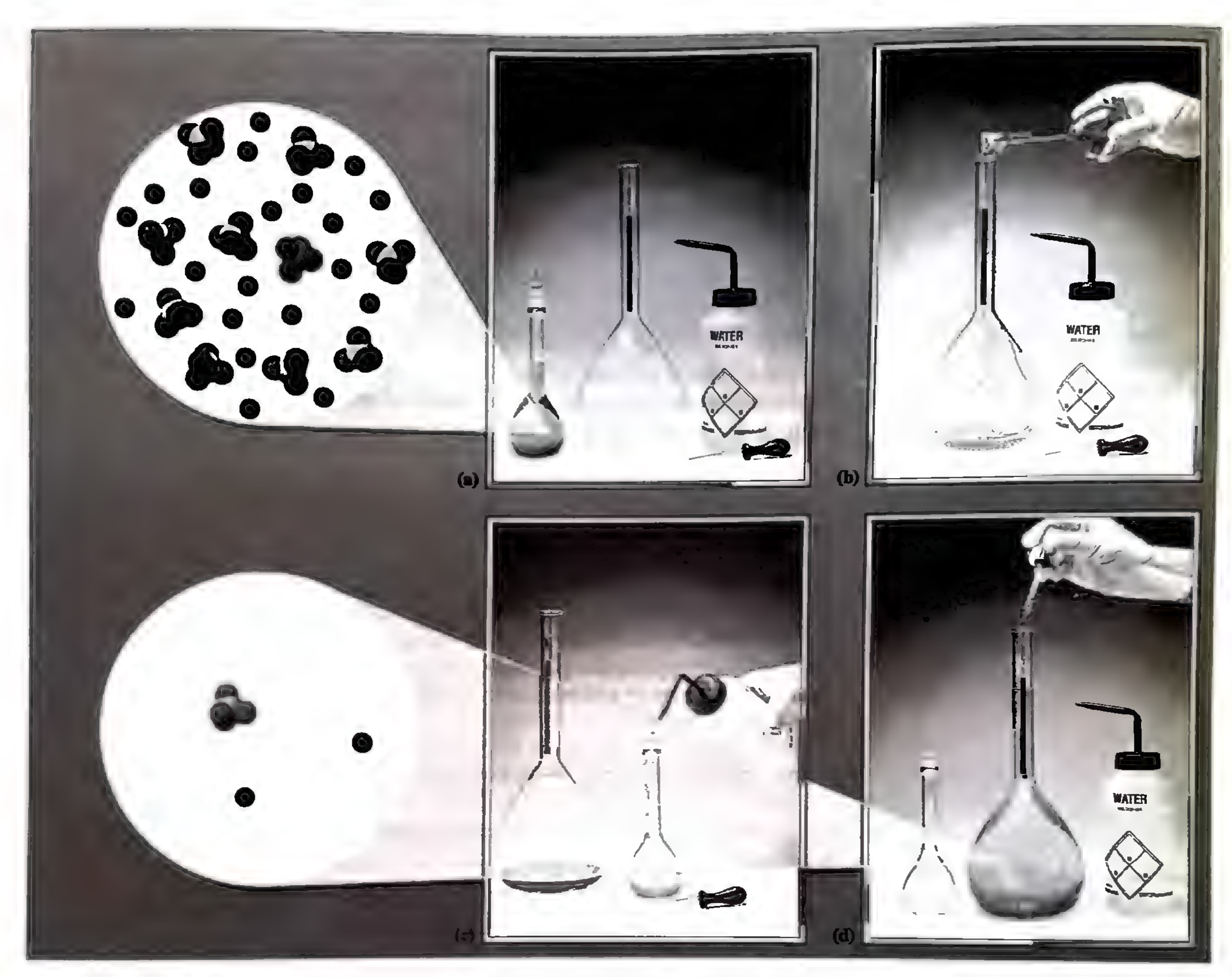


Figura 5.10 Preparación de soluciones por dilución. (a) Un matraz volumétrico de 100.0 mL se llenó hasta la marca para preparar una solución 0.100 M de $K_2Cr_2O_7$. (b) Esta solución se transfiere a un matraz volumétrico de 1.000 L. (c) Toda la solución inicial se saca del matraz de 100.0 mL enjuagando. (d) A continuación el matraz de 1.000 L se llena con agua destilada hasta la marca en el cuello, y se agita perfectamente. La concentración de la solución diluida es 0.0100 M. *(C. D. Winters)*

concentrado que se va a diluir, V (conc), y podemos calcularlo a partir de la relación Molaridad (conc) × V (conc) = Molaridad (dil) × V (dil).

$$\text{V (conc)} = \frac{\text{Molaridad (dil)} \times \text{V (dil)}}{\text{Molaridad (conc)}} = \frac{\dfrac{2.00\ \text{mol}}{\text{L}} \times 0.400\ \text{L}}{16.0\ \text{mol/L}} = 0.0500\ \text{L} = 50.0\ \text{mL}$$

Por tanto, debemos agregar 50.0 mL de ácido nítrico concentrado lentamente a unos 300 mL de agua pura, agitando constantemente. Una vez que la solución se haya enfriado a temperatura ambiente, añadimos suficiente agua para que el volumen final sea de 400 mL, con lo que tendremos una solución de ácido nítrico 2.00 M.

Se debe tener precaución al diluir un ácido concentrado. El ácido más concentrado se debe agregar lentamente al disolvente (agua) para que el calor que se genera durante la dilución se disipe lentamente. Si se agrega agua al ácido, el calor generado por la disolución podría ser suficiente para vaporizar la solución, salpicando el ácido sobre las personas que están cerca. *(C.D. Winters)*

Práctica de resolución de problemas 5.10

Un procedimiento de laboratorio requiere 50 mL de NaOH 0.150 M. Usted cuenta con 100 mL de NaOH 0.500 M. ¿Qué volumen de la solución más concentrada deberá diluirse para obtener la solución deseada?

Ejercicio 5.10 Concentración de una solución

La molaridad de una solución puede reducirse mediante dilución. ¿Cómo podría aumentarse la molaridad de una solución sin añadir más soluto?

Preparación de una solución de molaridad conocida a partir de soluto puro

En el ejemplo de resolución de problemas 5.9 describimos la forma de obtener la molaridad de una solución de K_2CrO_4 que se preparó a partir de cantidades conocidas de soluto y solución. Una situación más común es aquella en la que necesitamos usar un soluto sólido o líquido (a veces incluso gaseoso) para preparar una solución de molaridad conocida. El problema se reduce al cálculo de la masa de soluto que se necesita para proporcionar la cantidad correcta de moles.

Consideremos un experimento de laboratorio que requiere 2.00 L de NH_4Cl 0.750 M. ¿Qué masa de NH_4Cl deberemos disolver en agua para que el volumen de la solución se pueda ajustar a 2.00 L? Los moles de NH_4Cl requeridos se pueden calcular a partir de la molaridad:

$$\frac{0.750 \text{ mol de } NH_4Cl}{1 \text{ L de solución}} \times 2.00 \text{ L de solución} = 1.500 \text{ mol de } NH_4Cl$$

Luego podemos usar la masa molar para calcular el número de gramos de NH_4Cl que necesitamos.

El problema de desafío conceptual PC-5.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

$$1.500 \text{ mol de } NH_4Cl \times \frac{53.49 \text{ g de } NH_4Cl}{1 \text{ mol de } NH_4Cl} = 80.2 \text{ g de } NH_4Cl$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.11 Masa de soluto y molaridad

¿Cómo se preparan 250 mL de una solución 0.0150 M de $Ce(SO_4)_2$ a partir de $Ce(SO_4)_2$ sólido?

Respuesta Se disuelven 1.25 g de $Ce(SO_4)_2$ sólido en agua y se añade suficiente agua para tener 250 mL de solución.

Explicación Primero calculamos el número de moles del soluto, $Ce(SO_4)_2$, que debe haber en 250 mL (0.250 L) de la solución 0.0150 M de $Ce(SO_4)_2$. A partir de esa cifra calculamos el número de gramos.

$$0.250 \text{ L de solución} \times \frac{0.0150 \text{ mol de } Ce(SO_4)_2}{1 \text{ L de solución}} = 3.750 \times 10^{-3} \text{ mol de } Ce(SO_4)_2$$

$$3.750 \times 10^{-3} \text{ mol de } Ce(SO_4)_2 \times \frac{332.2 \text{ g de } Ce(SO_4)_2}{1 \text{ mol de } Ce(SO_4)_2} = 1.25 \text{ g de } Ce(SO_4)_2$$

La solución se prepara colocando 1.25 g de $Ce(SO_4)_2$ en un recipiente y añadiendo agua destilada hasta que el volumen de la solución sea de 250 mL; esto corresponde a una solución 0.0150 M de $Ce(SO_4)_2$.

Práctica de resolución de problemas 5.11

Describa cómo prepararía

(a) 1.0 L de Na_2CO_3 0.125 M a partir de Na_2CO_3 sólido.
(b) 100 mL de Na_2CO_3 0.0500 M a partir de una solución 0.125 M de Na_2CO_3.
(c) 500 mL de $KMnO_4$ 0.0215 M a partir de $KMnO_4$ sólido.
(d) 250 mL de $KMnO_4$ 0.00450 M a partir de $KMnO_4$ 0.0215 M.

5.7 MOLARIDAD Y REACCIONES EN SOLUCIONES ACUOSAS

Muchas clases de reacciones —ácido base (← *pág. 152*), precipitación (← *pág. 148*), redox (← *pág. 158*)— ocurren en soluciones acuosas. En tales reacciones, la molaridad es la unidad de concentración preferida porque relaciona cuantitativamente el volumen de un reactivo y los moles de reactivo contenidos en solución con el volumen y los moles correspondientes de otro reactivo o de un producto en solución. Esto nos permite efectuar conversiones entre volúmenes de soluciones y moles de reactivos y productos utilizando los coeficientes estequiométricos. La molaridad sirve para vincular masa, moles y volumen de solución (Figura 5.11).

El problema de desafío conceptual PC-5.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 5.12 Estequiometría de reacciones en solución

Un importante uso industrial del ácido clorhídrico es el desoxidado: la eliminación de óxido de los metales, sobre todo el acero (que es principalmente hierro) antes de usarlo para fabricar productos de acero. El óxido se elimina sumergiendo el acero en tanques muy grandes con ácido clorhídrico. El ácido sufre una reacción de intercambio con el orín, que es casi en su totalidad Fe_2O_3, dejando una superficie de acero limpia.

$$Fe_2O_3(s) + 6\ HCl(ac) \longrightarrow 2\ FeCl_3(ac) + 3\ H_2O(\ell)$$

Una vez eliminado el orín, el acero se saca del baño ácido y se enjuaga antes de que haya una reacción significativa entre el ácido y el hierro del acero.

¿Cuántas libras de orín se pueden eliminar cuando el acero cubierto de orín reacciona con 800 L de HCL 12.0 M? Suponga que sólo el orín reacciona con el HCl (1.000 lb = 454.6 g).

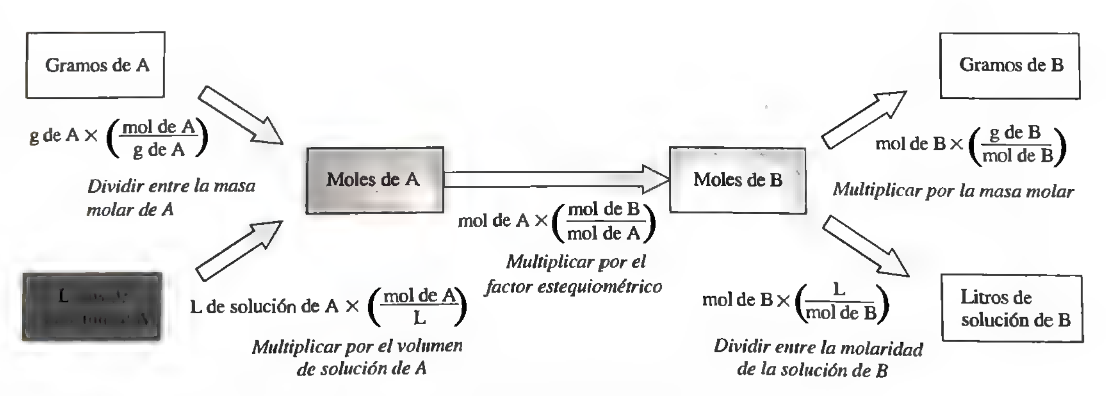


Figura 5.11 Relaciones estequiométricas para una reacción química en solución acuosa. La molaridad y el volumen son la conexión entre los moles de un reactivo o un producto y los moles de otro reactivo o producto.

(El texto continúa en la página 205.)

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Resolución de un problema en química industrial

En muchas de las reacciones que vimos en el capítulo 4 y en este capítulo intervienen ácidos. Una razón del hincapié que se hace en la química de los ácidos es que éstos se cuentan entre las sustancias químicas más importantes para la economía estadounidense. Cinco ácidos están entre las 50 sustancias producidas en mayor cantidad en Estados Unidos durante 1995.

Ácido	Miles de millones de libras	Rango
Ácido sulfúrico	95.4	1
Ácido fosfórico	26.2	7
Ácido nítrico	17.2	14
Ácido clorhídrico	7.3	27
Ácido acético	4.7	33

Una planta piloto portátil para recuperación de ácido. Los ácidos usados que contienen iones metálicos disueltos se transforman en sales metálicas recuperables y agua limpia mediante este equipo. *(La planta piloto WADR fue desarrollada por el Pacific Northwest Laboratory para el Departamento de Energía de Estados Unidos. Cortesía de Viatec/Recovery Systems, Inc., Richland, WA.)*

Más de 15,000 compañías utilizan estos ácidos para producir otras sustancias, para limpiar y dar acabado a los metales, para depositar metales sobre otros metales o sobre plásticos, y en muchas otras aplicaciones. Un problema que enfrentan todas estas industrias es qué hacer con los desechos que contienen ácidos. Por ejemplo, si se usan ácidos para lavar una superficie metálica, la solución de enjuague contiene ácido no gastado además de iones de metales como cobre(II), vanadio(II), plata(I), níquel(II) y plomo(II). Se estima que cada año se generan más de 8000 millones de libras de desechos que contienen ácidos, los cuales no pueden arrojarse simplemente en un lago o en un río cercano. El ácido no sólo dañaría la vida acuática, sino que muchos metales son tóxicos para las plantas y animales.

Un proceso desarrollado en el Pacific Northwest Laboratory del Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos promete reducir de forma significativa el volumen y la toxicidad de los desechos ácidos. Por lo regular, los desechos de una operación química o metalúrgica pueden contener ácidos sulfúrico, fosfórico y nítrico, junto con iones de metales disueltos en el ácido acuoso. En el proceso del DOE, la mezcla se calienta, los ácidos se evaporan y los iones metálicos permanecen en la fase líquida. El vapor se purifica para obtener ácido limpio, en algunos casos más limpio que los ácidos de calidad industrial. La solución de iones metálicos se pasa a un tanque en el que los iones metálicos se separan añadiendo sales cuyos aniones forman precipitados con los iones de metales pesados. Los productos finales del proceso son agua limpia que se puede devolver al entorno, ácidos que pueden reutilizarse y sales metálicas de las cuales se pueden recuperar los metales.

El proceso ha recibido varios premios que lo reconocen como una tecnología nueva sobresaliente, y ya pasó del laboratorio a la siguiente etapa de desarrollo en la que se le está adaptando a diversos entornos industriales. Se espera obtener ahorros de 1 a 5 dólares por galón en el costo de procesar los desechos ácidos. Además, se trata de una tecnología que se puede adaptar a las industrias productoras de desechos tanto grandes como pequeñas. Una compañía siderúrgica grande necesita un sistema que procese miles de galones de desecho a la semana, mientras que una empresa pequeña que chapea metales o plástico podría necesitar limpiar sólo unos cuantos cientos de galones.

Respuesta 562 lb de Fe_2O_3

Explicación Primero calculamos el número de moles de HCl que hay en los 800 L:

$$800 \text{ L de solución} \times \frac{12.0 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ L de solución}} = 9.600 \times 10^3 \text{ mol de HCl}$$

La masa de Fe_2O_3 se puede determinar siguiendo los demás pasos.

$$9.600 \times 10^3 \text{ mol de HCl} \times \frac{1 \text{ mol de } Fe_2O_3}{6 \text{ mol de HCl}} \times \frac{159.7 \text{ g de } Fe_2O_3}{1 \text{ mol de } Fe_2O_3} \times \frac{1 \text{ lb de } Fe_2O_3}{454.6 \text{ g de } Fe_2O_3} = 562 \text{ lb de } Fe_2O_3$$

La eliminación de la solución que queda en el baño ácido representa un reto a causa de los iones metálicos que contiene. Esto se analiza en Química en las noticias: Resolución de un problema en química industrial.

Práctica de resolución de problemas 5.12

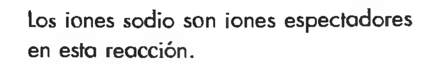
En 1995 se produjeron 1.2×10^{10} kg de hidróxido de sodio (NaOH) en Estados Unidos haciendo pasar una corriente eléctrica a través de salmuera, una solución acuosa concentrada de cloruro de sodio.

$$2\ NaCl(ac) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ NaOH(ac) + Cl_2(g) + H_2(g)$$

¿Qué volumen de salmuera se necesita para producir esta masa de NaOH? (La densidad de la salmuera es de 1.2 g/mL; 1.0 L de salmuera contiene 360 g de NaCl disuelto.)

Otra aplicación de la estequiometría de soluciones es en fotografía. Cuando el bromuro de plata de la película fotográfica en blanco y negro se expone a la luz, los iones de plata del bromuro de plata se reducen a plata metálica. Cuando la película se revela, esto crea regiones negras en el negativo. Si el bromuro de plata que no reaccionó se deja en la película, arruinará la imagen porque se oscurecerá cuando se le exponga a la luz. El AgBr(s) se disuelve y elimina de la película con una solución del "fijador" tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$). Los iones tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) se combinan con iones de plata del AgBr para formar un producto soluble (Figura 5.12). La ecuación iónica neta para esta reacción de desplazamiento es

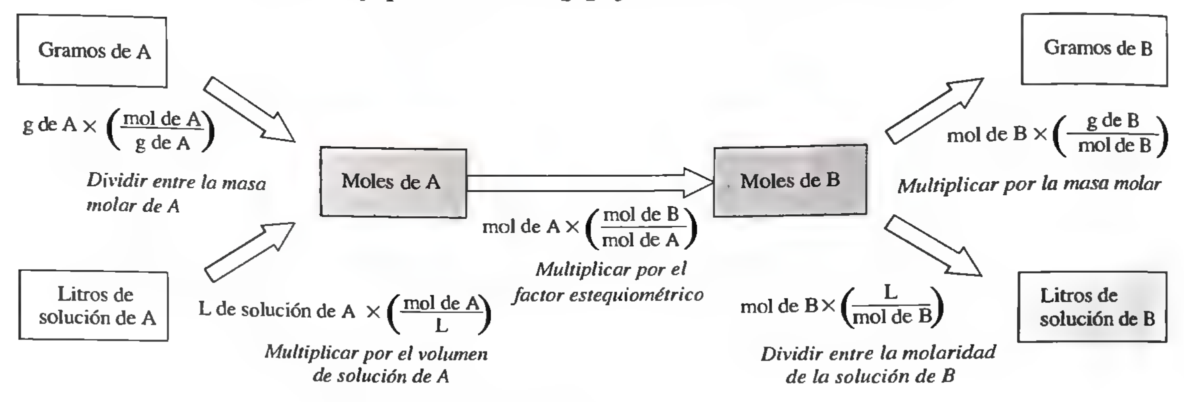
$$AgBr(s) + 2\ S_2O_3^{2-} \longrightarrow Ag(S_2O_3)_2^{3-}(ac) + Br^-(ac)$$


Los iones sodio son iones espectadores en esta reacción.

(a) (b)

Figura 5.12 Disolución de bromuro de plata con tiosulfato. (a) Se forma un precipitado de AgBr añadiendo $AgNO_3(ac)$ a KBr(ac). (b) Al añadir tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3(ac)$, el AgBr sólido se disuelve. *(C. D. Winters)*

Si necesitamos disolver 50.0 mg (0.0500 g) de AgBr, ¿cuántos mililitros de $Na_2S_2O_3$ 0.0150 M deberá usar? Utilice el diagrama que se muestra y siga el camino apropiado (que se muestra sombreado). El primer paso es calcular los moles de $Na_2S_2O_3$ necesarios, considerando que se requieren 2 mol de $S_2O_3^{2-}$ por cada mol de AgBr y que 1 mol de $Na_2S_2O_3$ contiene 1 mol de iones $S_2O_3^{2-}$



Moles de $Na_2S_2O_3$ requeridos:

$$0.0500 \text{ g de AgBr} \times \frac{1 \text{ mol de AgBr}}{187.8 \text{ g de AgBr}} \times \frac{2 \text{ mol de } S_2O_3^{2-}}{1 \text{ mol de AgBr}} \times \frac{1 \text{ mol de } Na_2S_2O_3}{1 \text{ mol de } S_2O_3^{2-}}$$

$$= 5.324 \times 10^{-4} \text{ mol de } Na_2S_2O_3$$

Un mol de $Na_2S_2O_3$ se disocio paro dar 2 mol de ion sodio y 1 mol de iones tiosulfato. Así, 0.0150 mol de $Na_2S_2O_3$ que hay en 1 L de solución 0.150 M de $Na_2S_2O_3$ se disocian paro dar 0.0300 mol de Na^+ y 0.0150 mol de iones $S_2O_3^{2-}$.

El problema de desafío conceptual PC-5.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

El volumen de $Na_2S_2O_3$ 0.0150 M requerido se obtiene utilizando la molaridad de la solución.

$$5.324 \times 10^{-4} \text{ mol de } Na_2S_2O_3 \times \frac{1 \text{ L solución}}{0.0150 \text{ mol de } Na_2S_2O_3}$$

$$= 0.0355 \text{ L de } 0.0150 \text{ M } Na_2S_2O_3 \text{ solución o } 35.5 \text{ mL}$$

Ejercicio 5.11 Molaridad

El cloruro de sodio se usa en soluciones intravenosas que tienen aplicación médica. La concentración de NaCl en tales soluciones se debe conocer con exactitud, y puede determinarse haciendo reaccionar la solución con una cantidad determinada experimentalmente de solución de $AgNO_3$ con concentración conocida. La ecuación iónica neta es

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

Suponga que un técnico químico usa 19.3 mL de $AgNO_3$ 0.200 M para convertir en AgCl todo el NaCl de una muestra de 25.0 mL de una solución intravenosa. Calcule la molaridad del NaCl en la solución.

Problema sinóptico

Una de las formas en que se produce industrialmente al ácido fosfórico (H_3PO_4) comienza con la extracción de fósforo elemental de minerales que contienen fosfato de calcio. En este proceso, una mezcla de fosfato de calcio, dióxido de silicio (arena) y carbono (coque) se calienta en un horno eléctrico a 1400-1500 °C para producir mo-

nóxido de carbono gaseoso, vapor de fósforo (P_4) y un compuesto de calcio, silicio y oxígeno. Este compuesto tiene una composición porcentual por masa de 34.50% de calcio, 24.18% de silicio y 41.32% de oxígeno.

El fósforo se condensa, purifica y hace reaccionar con oxígeno en aire para producir decaóxido de tetrafósforo, que reacciona con agua para producir H_3PO_4.

El ácido fosfórico también se produce con el llamado "proceso húmedo", en el que el fosfato de calcio reacciona con ácido sulfúrico y agua para formar sulfato de calcio dihidratado y ácido fosfórico.

(a) Utilice los datos de composición porcentual por masa para determinar la fórmula del compuesto de calcio, silicio y oxígeno que se forma en la extracción de fósforo del fosfato de calcio.
(b) Escriba ecuaciones balanceadas para la formación de
   (i) Fósforo elemental a partir de coque, arena y fosfato de calcio.
   (ii) Decaóxido de tetrafósforo a partir de fósforo y oxígeno.
   (iii) Ácido fosfórico a partir de decaóxido de tetrafósforo y agua.
   (iv) Ácido fosfórico por el proceso húmedo.
(c) Clasifique las reacciones ii a iv de la parte (b) según los tipos de reacciones descritos en el capítulo 4.
(d) Si los tres pasos de la formación de H_3PO_4 a partir de coque, arena y fosfato de calcio tienen rendimientos porcentuales de 70.%, 85.% y 95.%, respectivamente, ¿qué masa de H_3PO_4 puede formarse a partir de 5.00×10^5 g de fosfato de calcio? Suponga un exceso de los demás reactivos.
(e) ¿Cuántos litros de ácido fosfórico 14.7 M podrían prepararse con esa masa de ácido fosfórico?
(f) Suponga que se usan 5×10^4 g de fosfato de calcio y 2.0×10^4 g de H_2SO_4 para producir ácido fosfórico por el proceso húmedo.
   (i) Identifique el reactivo limitante.
   (ii) Calcule la masa de ácido fosfórico que podría producirse con esta mezcla de reacción, suponiendo un rendimiento del 90%.
(g) Prediga los productos de las reacciones siguientes:
   (i) $H_3PO_4(ac) + 3\ NaOH(ac) \rightarrow$
   (ii) $P_4(s) + 3\ O_2(g) \rightarrow$
   (iii) La reacción de intercambio entre el ácido clorhídrico y fosfato de calcio.
(h) El primer polvo para hornear fue una mezcla de dihidrógeno fosfato de calcio e hidrógeno carbonato de sodio, que reaccionan durante la cocción para formar monohidrógeno fosfato de calcio, dihidrógeno fosfato de sodio y otros dos productos.
   (i) Identifique los otros dos productos.
   (ii) Escriba la ecuación química balanceada de la reacción.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- usar factores estequiométricos para calcular el número de moles o el número de gramos de un reactivo o producto a partir del número de moles o el número de gramos de otro reactivo o producto usando la ecuación química balanceada (Sección 5.1).
- determinar cuál de dos reactivos es el reactivo limitante (Sección 5.2).
- explicar las diferencias entre rendimiento real, rendimiento teórico y rendimiento porcentual; y calcular rendimientos teóricos y porcentuales (Sección 5.3).

- usar principios de estequiometría en el análisis químico de una mezcla (Sección 5.4) o determinar la fórmula empírica de un compuesto desconocido utilizando el análisis por combustión (Sección 5.5).
- definir molaridad y calcular concentraciones (Sección 5.6).
- describir la forma de preparar una solución de una molaridad dada a partir del soluto y agua o por dilución de una solución más concentrada (Sección 5.6).
- resolver problemas de estequiometría usando molaridades de soluciones (Sección 5.7).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

análisis por combustión *(5.5)*
concentración *(5.6)*
disolvente *(5.6)*
factor estequiométrico *(5.1)*
molaridad *(5.6)*
reactivo limitante *(5.2)*
relación molar *(5.2)*
rendimiento porcentual *(5.3)*
rendimiento real *(5.3)*
rendimiento teórico *(5.3)*
soluto *(5.6)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-5.A. En el ejemplo 5.3 no fue posible obtener la masa de O_2 directamente conociendo la masa de glucosa. ¿Hay reacciones químicas en las que la masa de un producto u otro reactivo se pueda calcular directamente conociendo la masa de un reactivo? ¿Puede mencionar un par de tales reacciones?

PC-5.B. ¿Cómo prepararía 1 L de una solución 1.00×10^{-6} M de NaCl (masa molar = 58.44 g/mol) utilizando una báscula que pueda medir masas con una precisión de sólo 0.01 g?

PC-5.C. ¿Cómo podría demostrar que cuando el bicarbonato para hornear reacciona con el ácido acético, CH_3COOH, del vinagre todos los átomos de carbono y oxígeno del dióxido de carbono producido provienen únicamente del bicarbonato y ninguno del ácido acético del vinagre?

PC-5.D. Se analizó una muestra de 0.250 g de cloruro de potasio, KCl, para determinar su pureza disolviendo la muestra en 50 mL de agua y añadiéndole 100 mL de $AgNO_3$ 0.10 M. La masa de AgCl que se precipitó de esta mezcla fue de 0.492 g. ¿Qué explicación puede proponer para conciliar estos datos de laboratorio?

Preguntas de repaso

1. Este capítulo presentó los aspectos cuantitativos de las reacciones químicas. ¿Cuáles de las siguientes preguntas se refieren a cuestiones cuantitativas?
   (a) ¿Este proceso químico es beneficioso para la sociedad?
   (b) ¿El rendimiento justifica los costos de producción?
   (c) ¿Qué tan puro es el producto?
   (d) ¿La reacción química contamina el medio ambiente?
   (e) ¿Ocurre la reacción?
   (f) ¿Qué tanto de los reactivos se desperdicia en la síntesis?
2. Complete la tabla para la reacción

$$3\,H_2(g) + N_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

H_2	N_2	NH_3
?? mol	1 mol	?? mol
3 moléculas	?? moléculas	?? moléculas
?? g	?? g	34.08 g

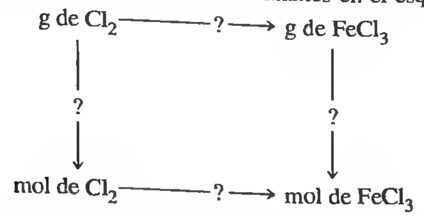
3. ¿Qué significa decir que "los reactivos estaban presentes en cantidades estequiométricas"?
4. Escriba todos los posibles factores estequiométricos para la reacción

$$3\,MgO(s) + 2\,Fe(s) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + 3\,Mg(s)$$

5. Si una masa de 10.00 g de carbono se combina con una cantidad estequiométrica exacta de oxígeno (26.6 g) para formar dióxido de carbono, ¿qué masa en gramos de CO_2 puede aislarse?
6. Dada la reacción

$$2\,Fe(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,FeCl_3(s)$$

anote los factores de conversión faltantes en el esquema



7. Si está preparando hamburguesas que llevan dos rebanadas de queso, una pieza de carne molida y un bollo, ¿cuántas hambur-

guesas con queso podrá hacer si tiene ocho bollos, media docena de piezas de carne y 20 rebanadas de queso? ¿Cuál es el "reactivo" limitante? ¿Qué "reactivos" están en exceso?

8. Cuando una pregunta de examen es "¿Cuál es el reactivo limitante?" los estudiantes a menudo adivinan que es el reactivo con menor masa. ¿Por qué no es buena esta estrategia?
9. ¿Por qué el producto de una reacción nunca puede ser el reactivo limitante?
10. Una receta de cocina dice que rinde cinco docenas de galletas; Sin embargo, usted sólo obtiene cuatro docenas por receta. Determine sus rendimientos teórico, real y porcentual.
11. ¿El reactivo limitante determina el rendimiento teórico, el rendimiento real o ambas cosas? ¿Por qué?
12. Un procedimiento de laboratorio para preparar una solución 0.5 M de NaCl indica disolver 29.22 g de NaCl en suficiente agua como para tener 1 L de solución. Determine el soluto, el disolvente, la concentración y la molaridad en esta indicación.

El mol y las reacciones químicas

13. Podemos producir cloro en el laboratorio haciendo reaccionar ácido clorhídrico con óxido de manganeso(IV).

$$4\ HCl(ac) + MnO_2(s) \longrightarrow Cl_2(g) + 2\ H_2O(\ell) + MnCl_2(ac)$$

¿Cuántos moles de HCl se requieren para formar 12.5 mol de Cl_2?

14. El metano, CH_4, es el principal componente del gas natural. ¿Cuántos moles de oxígeno se necesitan para quemar 16.5 moles de CH_4?

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$$

15. El monóxido de nitrógeno se oxida en aire para dar dióxido de nitrógeno, de color pardo.

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

Si inicialmente hay 2.2 mol de NO, ¿cuántos moles y cuántos gramos de O_2 se requieren para que reaccione todo el NO? ¿Qué masa de NO_2, en gramos, se produce?

16. El aluminio reacciona con oxígeno para dar óxido de aluminio.

$$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3(s)$$

Si tiene 6.0 mol de Al, ¿cuántos moles y cuántos gramos de O_2 se requieren para que reaccione todo el Al? ¿Qué masa de Al_2O_3, en gramos, se produce?

17. Muchos metales reaccionan con halógenos para dar halogenuros metálicos. Por ejemplo, el hierro produce cloruro de hierro(II), $FeCl_2$.

$$Fe(s) + Cl_2(g) \longrightarrow FeCl_2(s)$$

Si se tienen 10.0 g de Fe, ¿qué masa en gramos de Cl_2 se requiere para que reaccione todo el Fe? ¿Qué cantidad de $FeCl_2$, en moles y en gramos, cabe esperar?

18. Al igual que muchos metales, el manganeso reacciona con un halógeno para dar un halogenuro metálico.

$$2\ Mn(s) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ MnF_3(s)$$

(a) Si tiene 5.12 g de Mn, ¿qué masa en gramos de F_2 necesita para que reaccione todo el Mn? (b) ¿Qué cantidad del sólido rojo MnF_3, en moles y en gramos, cabe esperar?

19. El paso final de la fabricación de platino metálico (para usarse en convertidores catalíticos de automóviles y otros productos) es la reacción

$$3\ (NH_4)_2PtCl_6(s) \longrightarrow 3\ Pt(s) + 2\ NH_4Cl(s) + 2\ N_2(g) + 16\ HCl(g)$$

Complete la siguiente tabla de cantidades de reacción para la reacción de 12.35 g de $(NH_4)_2PtCl_6$.

$(NH_4)_2PtCl_6$	Pt	HCl
12.35 g	?? g	?? g
?? mol	?? mol	?? mol

20. El dicloruro de diazufre, S_2Cl_2, sirve para vulcanizar caucho, y puede prepararse tratando azufre fundido con cloro gaseoso.

$$S_8(\ell) + 4\ Cl_2(g) \longrightarrow 4\ S_2Cl_2(g)$$

Complete la siguiente tabla de cantidades de reacción para la producción de 103.5 g de S_2Cl_2

S_8	Cl_2	S_2Cl_2
?? g	?? g	103.5 g
?? mol	?? mol	?? mol

21. Muchos halogenuros metálicos reaccionan con agua para producir el óxido (o hidróxido) del metal y el halogenuro de hidrógeno apropiado. Por ejemplo,

$$TiCl_4(\ell) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow TiO_2(s) + 4\ HCl(g)$$

(a) Si inicialmente tiene 14.0 g de $TiCl_4$, ¿cuántos moles de agua se requieren para que todo reaccione? (b) ¿Cuántos gramos cabe esperar de cada producto?

Tetracloruro de titanio ($TiCl_4$), un líquido. Cuando se expone al aire, forma una densa neblina de óxido de titanio(IV), TiO_2. *(C. D. Winters)*

22. El dióxido de azufre gaseoso, SO_2, se puede eliminar del gas de chimenea tratándolo con piedra caliza y oxígeno.

$$2\,SO_2(g) + 2\,CaCO_3(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CaSO_4(s) + 2\,CO_2(g)$$

(a) ¿Cuántos moles de $CaCO_3$ y cuántos de O_2 se requieren para eliminar 150. g de SO_2? (b) ¿Qué masa de $CaSO_4$ se forma cuando se consumen por completo 150 g de SO_2?

23. Si quiere sintetizar 1.45 g del material semiconductor GaAs, ¿qué masas de Ga y As, en gramos, requiere?

24. El nitrato de amonio, NH_4NO_3, es un fertilizante y explosivo común. Se le usó en la bomba colocada en el edificio de Oklahoma City. Cuando se le calienta, se descompone para formar productos gaseosos

$$2\,NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\,N_2(g) + 4\,H_2O(g) + O_2(g)$$

¿Cuántos gramos de cada producto se forman a partir de 1.0 kg de NH_4NO_3?

25. El hierro reacciona con oxígeno para dar óxido de hierro(III), Fe_2O_3. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) Si un clavo de hierro ordinario (que supuestamente es hierro puro) tiene una masa de 5.58 g, ¿qué masa en gramos de Fe_2O_3 se producirá si el clavo se convierte totalmente en ese óxido? (c) ¿Qué masa de O_2 (en gramos) se requiere para la reacción?

26. Se prohibió el uso de freones, como CCl_2F_2, en acondicionadores de aire para automóviles porque están destruyendo la capa de ozono. Investigadores de MIT encontraron una forma ecológicamente segura de descomponer los freones tratándolos con oxalato de sodio, $Na_2C_2O_4$. Los productos de la reacción son carbono, dióxido de carbono, cloruro de sodio, fluoruro de sodio. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) ¿Qué masa de $Na_2C_2O_4$ se requiere para eliminar 76.8 g de CCl_2F_2? (c) ¿Qué masa de CO_2 se produce?

27. Una descomposición cuidadosa del nitrato de amonio, NH_4NO_3, genera el gas hilarante (monóxido de dinitrógeno, N_2O) y agua. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) Si se parte de 10.0 g de NH_4NO_3, ¿qué masas de N_2O y agua cabe esperar?

28. El cisplatino, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, se puede preparar mediante la reacción de K_2PtCl_4 con amoniaco, NH_3. Además del cisplatino, el otro producto es KCl. (a) Escriba una ecuación balanceada para esta reacción. (b) Para obtener 2.50 g de cisplatino, ¿qué masas en gramos de K_2PtCl_4 y amoniaco se necesitan?

Reactivo limitante

29. El cloruro de aluminio, $AlCl_3$, es un reactivo de bajo costo que se usa en muchos procesos industriales. Se elabora tratando chatarra de aluminio con cloro según la ecuación balanceada

$$2\,Al(s) + 3\,Cl_2(g) \longrightarrow 2\,AlCl_3(s)$$

(a) ¿Cuál reactivo es el limitante si se mezclan 2.70 g de Al y 4.05 g de Cl_2? (b) ¿Qué masa de $AlCl_3$ puede producirse? (c) ¿Qué masa del reactivo en exceso quedará al término de la reacción?

30. El metanol, CH_3OH, es un combustible que se quema limpiamente y es fácil de manejar. Se puede preparar por reacción directa de CO y H_2 (que se obtienen de calentar coque con vapor de agua).

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$$

(a) Partiendo de una mezcla de 12.0 g de H_2 y 74.5 g de CO. ¿Cuál es el reactivo limitante? (b) ¿Qué masa en gramos del reactivo en exceso queda al término de la reacción? (c) ¿Qué masa de metanol se puede obtener en teoría?

31. La reacción del metano con agua es una forma de preparar hidrógeno.

$$CH_4(g) + 2\,H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + 4\,H_2(g)$$

Construya una tabla parecida a la de la página 188 para una reacción entre 995 g de CH_4 y 2510 g de agua.

32. El amoniaco gaseoso se puede preparar con la reacción siguiente:

$$CaO(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + H_2O(g) + CaCl_2(s)$$

Construya una tabla similar a la de la página 188 para una síntesis de amoniaco que parte de 112 g de CaO y 224 g de NH_4Cl.

33. La ecuación de una de las reacciones del proceso de conversión de mena de hierro en metal es

$$Fe_2O_3(s) + 3\,CO(g) \longrightarrow 2\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

Si parte de 2.00 kg de cada reactivo, ¿cuánto hierro podrá producir como máximo?

34. La aspirina se produce por la reacción entre el ácido salicílico y el anhídrido acético.

$$2\,C_7H_6O_3(s) + C_4H_6O_3(\ell) \longrightarrow 2\,C_9H_8O_4(s) + H_2O(\ell)$$

ácido salicílico — anhídrido acético — aspirina

Si mezcla 100 g de cada uno de los reactivos, ¿qué mása de aspirina podrá obtener como máximo?

Rendimiento porcentual

35. El amoniaco gaseoso se puede preparar haciendo reaccionar óxido de calcio y cloruro de amonio.

$$CaO(s) + 2\,NH_4Cl(s) \longrightarrow 2\,NH_3(g) + H_2O(g) + CaCl_2(s)$$

Si se aíslan exactamente 100 g de amoniaco, pero el rendimiento teórico es de 136 g, ¿qué rendimiento porcentual del gas se obtiene?

36. La cal viva, CaO, se forma al calentar hidróxido de calcio:

$$Ca(OH)_2(s) \longrightarrow CaO(s) + H_2O(\ell)$$

Si el rendimiento teórico es de 65.5 g pero sólo se producen 36.7 g de cal viva, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

37. El diborano, B_2H_6, es valioso para la síntesis de compuestos orgánicos nuevos. El compuesto de boro puede prepararse con la reacción

$$2\,NaBH_4(s) + I_2(s) \longrightarrow B_2H_6(g) + 2\,NaI(s) + H_2(g)$$

Suponga que gasta 1.203 g de $NaBH_4$ y yodo en exceso, y aísla 0.295 g de B_2H_6. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de B_2H_6?

38. El metanol, CH_3OH, se usa en automóviles de carreras porque es un combustible que arde limpiamente. El metanol puede prepararse por la reacción

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$$

¿Cuál es el rendimiento porcentual si 5.0×10^3 g de H_2 reaccionan con un exceso de CO para formar 3.5×10^3 g de CH_3OH?

39. El dicloruro de diazufre, que tiene un olor nauseabundo, se puede preparar directamente combinando S_8 y Cl_2, pero también puede obtenerse por la reacción

$$3\ SCl_2(\ell) + 4\ NaF(s) \longrightarrow SF_4(g) + S_2Cl_2(\ell) + 4\ NaCl(s)$$

¿Qué masa de SCl_2 se necesita hacer reaccionar con un exceso de NaF para preparar 1.19 g de S_2Cl_2, si el rendimiento esperado es del 51%?

40. El material cerámico nitruro de silicio, Si_3N_4, se elabora calentando silicio y nitrógeno a temperaturas elevadas:

$$3\ Si(s) + 2\ N_2(g) \longrightarrow Si_3N_4(s)$$

¿Cuántos gramos de silicio deberán combinarse con un exceso de N_2 para producir 1.0 kg de Si_3N_4 si este proceso tiene una eficiencia del 92%?

Análisis químico

41. Una mezcla de $CuSO_4$ y $CuSO_4{\cdot}5\ H_2O$ tiene una masa de 1.245 g, pero después de calentarla para expulsar toda el agua la masa se reduce a 0.832 g. Calcule el porcentaje por peso de $CuSO_4{\cdot}5\ H_2O$ en la mezcla.

Deshidratación de sulfato de cobre(II) hidratado. *(C. D. Winters)*

42. Una muestra de piedra caliza y otros materiales del suelo se calienta, y la piedra caliza se descompone para dar óxido de calcio y dióxido de carbono. Una muestra de 1.506 g de un material que contiene piedra caliza produce 0.711 g de CaO, además de CO_2 gaseoso, después de calentarse a altas temperaturas. ¿Qué porcentaje por peso de $CaCO_3$ había en la muestra original?

43. Una muestra de 1.25 g contiene un poco del compuesto muy reactivo $Al(C_6H_5)_3$. Al tratar el compuesto con HCl, se aíslan 0.951 g de C_6H_6.

$$Al(C_6H_5)_3(s) + 3\ HCl(ac) \longrightarrow AlCl_3(ac) + 3\ C_6H_6(\ell)$$

¿Qué porcentaje por peso de $Al(C_6H_5)_3$ había en la muestra original de 1.25 g?

44. El trifluoruro de bromo reacciona con óxidos metálicos para generar oxígeno de forma cuantitativa. Por ejemplo,

$$3\ TiO_2(s) + 4\ BrF_3(\ell) \longrightarrow 3\ TiF_4(s) + 2\ Br_2(\ell) + 3\ O_2(g)$$

Suponga que quiere utilizar esta reacción para determinar el porcentaje por peso de TiO_2 en una muestra de mineral. Para ello, capta el O_2 gaseoso de la reacción. Si 2.367 g del mineral que contiene TiO_2 generan 0.143 g de O_2, determine el porcentaje por peso de TiO_2 en la muestra.

45. El ingrediente activo de las tabletas de calcio es $CaCO_3$. Cuando una tableta de 1.00 g se trata con un exceso de ácido clorhídrico, se producen 0.25 g de CO_2.

$$CaCO_3(s) + 2\ HCl(\ell) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

¿Qué porcentaje por peso de $CaCO_3$ contiene la tableta? ¿Qué porcentaje por peso de Ca tiene la tableta?

46. Se pueden elaborar fertilizantes de fosfato tratando roca fosfórica, $Ca_3(PO_4)_2$, con ácido fosfórico, H_3PO_4.

$$Ca_3(PO_4)_2(s) + 4\ H_3PO_4(\ell) \longrightarrow 3\ Ca(H_2PO_4)_2(s)$$

Si una muestra de 556 g de roca fosfórica tiene 95% de $Ca_3(PO_4)_2$, ¿cuántos gramos de $Ca(H_2PO_4)_2$ podrán producirse?

Fórmulas empíricas

47. El estireno, a partir del cual se forma el poliestireno, es un hidrocarburo (un compuesto que consiste únicamente en C y H). Si 0.438 g del compuesto se queman y producen 1.481 g de CO_2 y 0.303 g de H_2O, ¿qué fórmula empírica tiene el compuesto?

48. El mesitileno es un hidrocarburo líquido. Si se queman 0.115 g del compuesto en O_2 puro para dar 0.379 g de CO_2 y 0.1035 g de H_2O, ¿qué fórmula empírica tiene el compuesto?

49. El ácido propiónico, un ácido orgánico, sólo contiene C, H y O. Si 0.236 g del ácido se queman por completo en O_2 y dan 0.421 g de CO_2 y 0.172 g de H_2O, ¿qué fórmula empírica tiene el ácido?

50. La quinona, que se usa en la industria de los colorantes y en fotografía, es un compuesto orgánico que sólo contiene C, H y O. ¿Qué fórmula empírica tiene el compuesto si al quemar 0.105 g de él se obtienen 0.257 g de CO_2 y 0.0350 g de H_2O después de una combustión completa?

Concentraciones de soluciones

51. Se tiene una solución 0.12 M de $BaCl_2$. ¿Qué iones existen en solución y qué concentración tienen?

52. Un matraz contiene $(NH_4)_2SO_4$ 0.25 M. ¿Qué iones existen en solución y qué concentración tienen?

53. Suponga que 6.73 g de Na_2CO_3 se disuelven en suficiente agua para preparar 250. mL de solución. (a) ¿Qué molaridad tiene el carbonato de sodio? (b) ¿En qué concentración están los iones Na^+ y CO_3^{2-}

54. Un poco de $K_2Cr_2O_7$, con una masa de 2.335 g, se disuelve en suficiente agua para preparar 500. mL de solución. (a) ¿Qué molaridad tiene el dicromato de potasio? (b) ¿En qué concentración están los iones K^+ y $Cr_2O_7^{2-}$?

55. ¿Qué masa en gramos de soluto hay en 250. mL de una solución 0.0125 M de $KMnO_4$?

56. ¿Qué masa en gramos de soluto hay en 100. mL de una solución 1.023×10^{-3} M de Na_3PO_4?

57. ¿Qué volumen de NaOH 0.123 M, en mililitros, contiene 25.0 g de NaOH?

58. ¿Qué volumen de $KMnO_4$ 2.06 M, en litros, contiene 322 g de soluto?

59. Si 6.00 mL de $CuSO_4$ 0.0250 M se diluyen a 10.0 mL con agua pura, ¿qué concentración tiene el sulfato de cobre(II) en la solución diluida?

60. Si diluye 25.0 mL de Hcl 1.50 M a 500. mL, ¿qué concentración molar tiene el HCl diluido?

61. Si necesita 1.00 L de H_2SO_4 0.125 M, ¿qué método usaría para preparar esta solución?
(a) Diluir 36.0 mL de H_2SO_4 1.25 M a un volumen de 1.00 L.
(b) Diluir 28.0 mL de H_2SO_4 6.00 M a un volumen de 1.00 L.
(c) Añadir 950 mL de agua a 50.0 mL de H_2SO_4 3.00 M.
(d) Añadir 500. mL de agua a 500. mL de H_2SO_4 0.500 M.

62. Si necesita 300. mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.500 M, ¿qué método usaría para preparar esta solución?
(a) Diluir 250. mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.500 M a 300. mL.
(b) Añadir 50.0 mL de agua a 250. mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.250 M.
(c) Diluir 125 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1.00 M a 300. mL.
(d) Añadir 30.0 mL de $K_2Cr_2O_7$ 1.50 M a 270. mL de agua.

Cálculos de reacciones en solución

63. ¿Qué masa en gramos de Na_2CO_3 se requiere para que reaccione por completo con 25.0 mL de HNO_3 0.155 M?

$$Na_2CO_3(ac) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow 2\ NaNO_3(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

64. La hidracina, N_2H_4, una base como el amoniaco, puede reaccionar con un ácido como el ácido sulfúrico.

$$2\ N_2H_4(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ N_2H_5^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

¿Qué masa de hidracina pueden consumir 250. mL de H_2SO_4 0.225 M?

65. ¿Qué volumen en mililitros de HNO_3 0.125 M se requiere para reaccionar por completo con 1.30 g de $Ba(OH)_2$?

$$2\ HNO_3(ac) + Ba(OH)_2(s) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$$

66. El diborano, B_2H_6, se puede producir con la reacción siguiente.

$$2\ NaBH_4(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ H_2(g) + Na_2SO_4(ac) + B_2H_6(g)$$

¿Qué volumen en mililitros de H_2SO_4 0.0875 M deberá gastarse para consumir por completo 1.35 g de $NaBH_4$?

67. ¿Qué volumen en mililitros de NaOH 0.512 M se necesita para reaccionar por completo con 25.0 mL de H_2SO_4 0.234 M?

68. ¿Qué volumen en mililitros de HCl 0.812 M se requiere para neutralizar totalmente 15.0 mL de NaOH 0.635 M?

69. ¿Qué masa máxima de AgCl, en gramos, se puede precipitar mezclando 50.0 mL de una solución 0.025 M de $AgNO_3$ con 100.0 mL de solución 0.025 M de NaCl? ¿Qué reactivo está en exceso? Determine la concentración del reactivo en exceso que queda en solución después de haberse precipitado la masa máxima de AgCl.

70. Suponga que mezcla 25.0 mL de una solución 0.234 M de $FeCl_3$ con 42.5 mL de NaOH 0.453 M. (a) ¿Qué masa máxima de $Fe(OH)_3$, en gramos, se precipitará? (b) ¿Cuál reactivo está en exceso? (c) ¿Qué concentración tiene el reactivo en exceso que queda en solución después de precipitarse la masa máxima de $Fe(OH)_3$?

71. Una bebida no alcohólica contiene una cantidad desconocida de ácido cítrico, $C_3H_5O(COOH)_3$. Un volumen de 10.0 mL de la bebida requiere 6.42 mL de NaOH 9.580×10^{-2} M para neutralizar totalmente el ácido cítrico.

$$C_3H_5O(COOH)_3(ac) + 3\ NaOH(ac) \longrightarrow Na_3C_3H_5O(COO)_3(ac) + 3\ H_2O(\ell)$$

(a) ¿Cuál paso de los siguientes cálculos para obtener la masa de ácido cítrico en 1 mL de la bebida no es correcto? (b) Dé la respuesta correcta.
(i) Moles de NaOH = (6.42 mL)(1L/1000 mL)(9.580×10^{-2} mol/L)
(ii) Moles de ácido cítrico = (6.15×10^{-4} mol de NaOH)(3 mol de ácido cítrico/1 mol de NaOH)
(iii) Masa de ácido cítrico en la muestra = (1.85×10^{-3} moles de ácido cítrico)(192.12 g/mol de ácido cítrico)
(iv) Masa de ácido cítrico en 1 mL de bebida = (0.354 g de ácido cítrico)/(10 mL de bebida)

72. La vitamina C es el compuesto $C_6H_8O_6$. Además de ser un ácido, también es un agente reductor que reacciona fácilmente con el bromo, Br_2, que es un buen agente oxidante.

$$C_6H_8O_6(ac) + Br_2(ac) \longrightarrow 2\ HBr(ac) + C_6H_6O_6(ac)$$

Suponga que una tableta de vitamina C masticable de 1.00 g requiere 27.85 mL de Br_2 0.102 M para reaccionar totalmente. (a) ¿Qué paso de los siguientes cálculos para obtener la masa en gramos de vitamina C en la tableta es incorrecto? (b) Dé la respuesta correcta.
(i) Moles de Br_2 = (27.85 mL)(0.102 mol/L)
(ii) Moles de $C_6H_8O_6$ = (2.84 mol de Br_2)(1 mol de $C_6H_8O_6$/1 mol de Br_2)
(iii) Masa de $C_6H_8O_6$ = (2.84 mol de $C_6H_8O_6$)(176 g/mol de $C_6H_8O_6$)
(iv) Masa de $C_6H_8O_6$ = (500 g de $C_6H_8O_6$)/(1 g de tableta)

73. Si se usa un volumen de 32.45 mL de HCl para neutralizar totalmente 2.050 g de Na_2CO_3 según la ecuación siguiente, ¿qué molaridad tiene el HCl?

$$Na_2CO_3(ac) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow 2\ NaCl(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

74. El ftalato ácido de potasio, $KHC_8H_4O_4$, se usa para estandarizar soluciones de bases. El anión ácido reacciona con las bases según la ecuación iónica neta siguiente

$$HC_8H_4O_4^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + C_8H_4O_4^{2-}(ac)$$

Si una muestra de 0.902 g de ftalato ácido de potasio requiere 26.45 mL de NaOH para reaccionar, ¿qué molaridad tiene el NaOH?

75. El tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$, se emplea como "fijador" en la fotografía en blanco y negro. Suponga que tiene un frasco de tiosulfato de sodio y quiere determinar su pureza. El ion tiosulfato puede oxidarse con I_2 según la ecuación

$$I_2(ac) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

Si usa 40.21 mL de I_2 0.246 M para reaccionar por completo con una muestra de 3.232 g de $Na_2S_2O_3$ impuro, ¿qué porcentaje de pureza tiene el $Na_2S_2O_3$?

76. Una muestra de una mezcla de ácido oxálico, $H_2C_2O_4$, y cloruro de sodio tiene una masa de 4.554 g. Si se requiere un volumen de 29.58 mL de NaOH 0.550 M para neutralizar todo el $H_2C_2O_4$, ¿qué porcentaje por peso de ácido oxálico hay en la muestra? El ácido oxálico y el NaOH reaccionan según la ecuación

$$H_2C_2O_4(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2C_2O_4(ac) + 2\,H_2O(\ell)$$

77. Le dan 0.954 g de un ácido desconocido, H_2A, que reacciona con NaOH según la ecuación balanceada

$$H_2A(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Na_2A(ac) + 2\,H_2O(\ell)$$

Si se requiere un volumen de 36.04 mL de NaOH 0.509 M para reaccionar con todo el ácido, ¿qué masa molar tiene el ácido?

78. Le dan un ácido y le dicen únicamente que podría ser ácido cítrico (masa molar = 192.1 g/mol) o ácido tartárico (masa molar = 150.1 g/mol). Para determinar cuál ácido tiene, lo hace reaccionar con NaOH. Las reacciones apropiadas son

Ácido cítrico $C_6H_8O_7 + 3\,NaOH \longrightarrow Na_3C_6H_5O_7 + 3\,H_2O$

Ácido tartárico $C_4H_6O_6 + 2\,NaOH \longrightarrow Na_2C_4H_4O_6 + 2\,H_2O$

Usted encuentra que una muestra de 0.956 g requiere 29.1 mL de NaOH 0.513 M como cantidad estequiométrica. ¿De qué ácido se trata?

Preguntas generales

79. El nitrógeno gaseoso se puede preparar en el laboratorio por la reacción entre amoniaco y óxido de cobre(II), según la siguiente ecuación no balanceada.

$$NH_3(g) + CuO(s) \longrightarrow N_2(g) + Cu(s) + H_2O(g)$$

Si 26.3 g de NH_3 gaseoso se pasan sobre un lecho de CuO sólido (en exceso estequiométrico), ¿qué masa en gramos de N_2 se podrá aislar?

80. En un experimento, 1.056 g de un carbonato metálico que contiene un metal desconocido *M* se calentaron para dar el óxido del metal y 0.376 g de CO_2.

$$MCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} MO(s) + CO_2(g)$$

Determine la identidad del metal *M*.
(a) M = Ni (c) M = Zn
(b) M = Cu (d) M = Ba

81. El bromuro de aluminio es un compuesto valioso en el laboratorio. ¿Cuál es el rendimiento teórico máximo en gramos de Al_2Br_6 si se usan 25.0 mL de bromo líquido (densidad = 3.1023 g/mL) y un exceso de aluminio metálico?

$$2\,Al(s) + 3\,Br_2(\ell) \longrightarrow Al_2Br_6(s)$$

82. El óxido de uranio(VI) reacciona con trifluoruro de bromo para dar fluoruro de uranio(IV), un paso importante en la purificación de menas de uranio.

$$6\,UO_3(s) + 8\,BrF_3(\ell) \longrightarrow 6\,UF_4(s) + 4\,Br_2(\ell) + 9\,O_2(g)$$

Si se parte de 365 g de UO_3 y 365 g de BrF_3, ¿cuál es el rendimiento máximo, en gramos, de UF_4?

83. El agente de la quimioterapia contra el cáncer, cisplatino, se prepara por la siguiente reacción

$$(NH_4)_2PtCl_4(s) + 2\,NH_3(ac) \longrightarrow 2\,NH_4Cl(ac) + Pt(NH_3)_2Cl_2(s)$$

Suponga que 15.5 g de $(NH_4)_2PtCl_4$ se combinan con 120. mL de NH_3 acuoso 1.25 M para formar cisplatino. ¿Qué masa en gramos de cisplatino se puede formar en teoría?

84. El diborano, B_2H_6, se puede producir por la reacción siguiente

$$2\,NaBH_4(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\,H_2(g) + Na_2SO_4(ac) + B_2H_6(g)$$

¿Qué cantidad máxima, en gramos, de diborano se puede preparar a partir de 250. mL de H_2SO_4 0.0875 M y 1.55 g de $NaBH_4$?

85. El silicio y el hidrógeno forman una serie de compuestos interesantes, Si_xH_y. Para determinar la fórmula de uno de ellos, una muestra de 6.22 g del compuesto se quemó en oxígeno. Durante la combustión, todo el Si se convirtió en 11.64 g de SiO_2, y todo el H, en 6.980 g de H_2O. ¿Qué fórmula empírica tiene el compuesto de silicio?

86. El boro forma una extensa serie de compuestos con hidrógeno, todos con la fórmula general B_xH_y. Para analizar uno de estos compuestos, se quema en aire y se aísla el boro en forma de B_2O_3, y el hidrógeno, en forma de agua. Si 0.148 g de B_xH_y dan 0.422 g de B_2O_3 al quemarse en exceso de O_2, ¿qué fórmula empírica tiene B_xH_y?

87. ¿Cuál es el reactivo limitante en la reacción

$$4\,KOH + 2\,MnO_2 + O_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KCl + 2\,H_2O$$

si están presentes 5 mol de cada reactivo? ¿Cuál es el reactivo limitante cuando están presentes 5 g de cada reactivo?

88. El proceso Hargraves es un método industrial para producir sulfato de sodio que se emplea en la fabricación de papel.

$$4\,NaCl + 2\,SO_2 + 2\,H_2O + O_2 \longrightarrow 2\,Na_2SO_4 + 4\,HCl$$

(a) Si inicialmente se tienen 10 mol de cada reactivo, ¿cuál determinará la cantidad de Na_2SO_4 que se produzca? (b) ¿Y si se parte de 100 g de cada reactivo?

89. Determine las concentraciones de los iones en una solución que se prepara diluyendo 10.0 mL de HCl 2.56 M a 250 mL.

90. ¿Qué molaridad tiene cada ion después de diluir 5.00 mL de Na_2CO_3 3.45 M a 100 mL?

91. Medio litro de HCl 2.50 M se mezcla con 250 mL de HCl 3.75 M. Determine la concentración de ácido clorhídrico en la solución resultante.

92. Si 2.75 L de NaOH 0.0193 M se combinan con 275 mL de NaOH 1.93 M, ¿qué molaridad tiene la solución final?

93. El contenido de plomo de una muestra puede estimarse convirtiendo el plomo en PbO_2

$$\text{Pb en la muestra} + \text{agente oxidante} \longrightarrow PbO_2(s)$$

y disolviendo después el PbO_2 en una solución ácida de KI. Esto libera I_2 según la ecuación

$$PbO_2(s) + 4\,H^+(ac) + 2\,I^-(ac) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + I_2(ac) + 2\,H_2O(\ell)$$

El I_2 que se libera se hace reaccionar totalmente con $Na_2S_2O_3$.

$$I_2(ac) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow 2\,I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

La cantidad de I_2 está relacionada con la cantidad de plomo que hay en la muestra. Si 0.576 g de mineral que contiene plomo requieren 35.23 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.0500 M para reaccionar con el I_2 liberado, calcule el porcentaje por peso de plomo en el mineral.

94. Usted desea determinar el porcentaje por peso de cobre en una aleación que contiene cobre. Después de disolver una muestra en ácido, añade un exceso de KI. Los iones Cu^{2+} e I^- sufren la reacción

$$2\,Cu^{2+}(ac) + 5\,I^-(ac) \longrightarrow 2\,CuI(s) + I_3^-(ac)$$

El I_3^- que se libera se combina con tiosulfato de sodio según la ecuación

$$I_3^-(ac) + 2\,S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow S_4O_6^{2-}(ac) + 3\,I^-(ac)$$

Si se disuelve una muestra de 0.251 g de la aleación y se requiere un volumen de 26.32 mL de $Na_2S_2O_3$ 0.101 M para tener una relación estequiométrica, ¿qué porcentaje por peso de Cu hay en la aleación?

95. El ion cobalto(III) forma muchos compuestos con amoniaco. Para determinar la fórmula de uno de esos compuestos, se hace reaccionar totalmente el compuesto con ácido clorhídrico.

$$Co(NH_3)_xCl_3(ac) + x\,HCl\,(ac) \longrightarrow x\,NH_4^+(ac) + Co^{3+}(ac) + (x+3)Cl^-(ac)$$

Suponga que se usan 23.63 mL de HCl 1.500 M para reaccionar con 1.580 g de $Co(NH_3)_xCl_3$. ¿Qué valor tiene x?
(a) 2 (b) 3 (c) 4 (d) 6

96. Para determinar la fórmula de un compuesto formado por hierro y monóxido de carbono, $Fe_x(CO)_y$, el compuesto se quema en oxígeno puro en una reacción descrita por la siguiente ecuación no balanceada.

$$Fe_x(CO)_y(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + CO_2(g)$$

Si se queman 1.959 g de $Fe_x(CO)_y$ y se obtienen 0.799 g de Fe_2O_3 y 2.200 g de CO_2, ¿qué fórmula empírica tiene $Fe_x(CO)_y$?
(a) $Fe(CO)_4$ (c) $Fe(CO)_5$
(b) $Fe_2(CO)_9$ (d) $Fe(CO)_6$

Aplicación de conceptos

97. En una reacción, 1.2 g del elemento A reaccionan con exactamente 3.2 g de oxígeno para formar un óxido, AO_x; 2.4 g del elemento A reaccionan con exactamente 3.2 g de oxígeno para formar un segundo óxido, AO_y.
(a) Determine la proporción x/y.
(b) Si $x = 2$, ¿qué identidad tiene el elemento A?

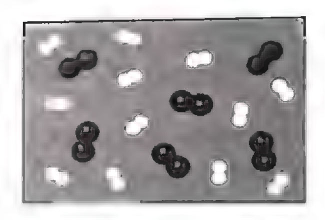
98. Si 1.5 mol de Cu reaccionan con una solución que contiene 4.0 mol de $AgNO_3$, ¿qué iones estarán presentes en la solución al término de la reacción?

$$Cu(s) + 2\,AgNO_3(ac) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2\,Ag(s)$$

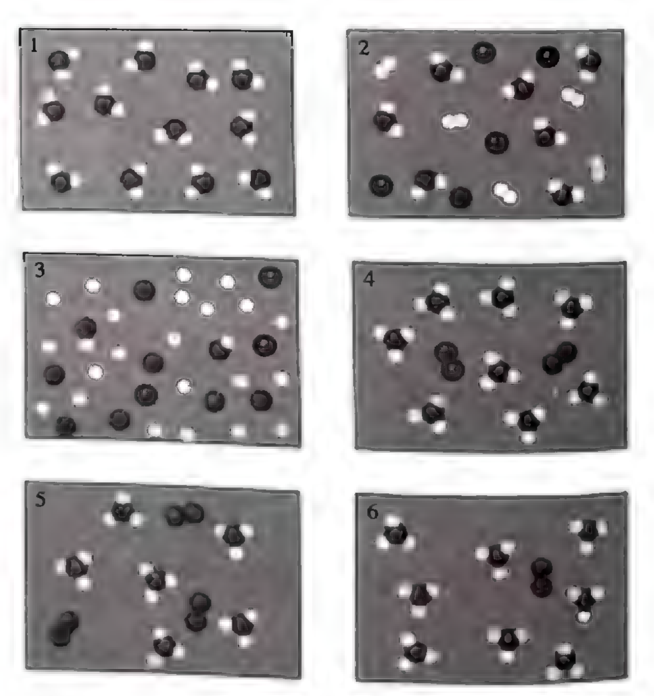
99. El amoniaco se forma por reacción directa entre nitrógeno e hidrógeno.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g)$$

El diagrama siguiente representa una pequeña porción de la mezcla inicial. Los círculos oscuros representan N y los



círculos claros representan H. ¿Cuál de los siguientes diagramas representa la mezcla de producto?



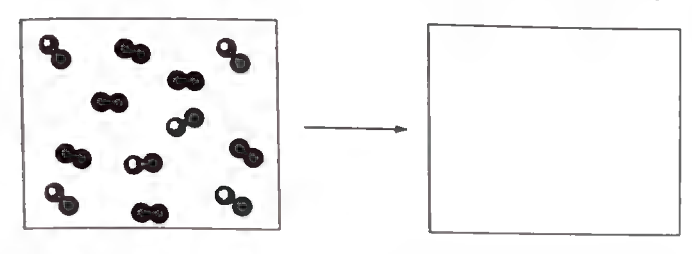
Para la reacción de la muestra dada, ¿cuál de las afirmaciones siguientes es cierta?

(a) El N_2 es el reactivo limitante.
(b) El H_2 es el reactivo limitante.
(c) El NH_3 es el reactivo limitante.
(d) Ningún reactivo es limitante; los reactivos están presentes en la relación estequiométrica correcta.

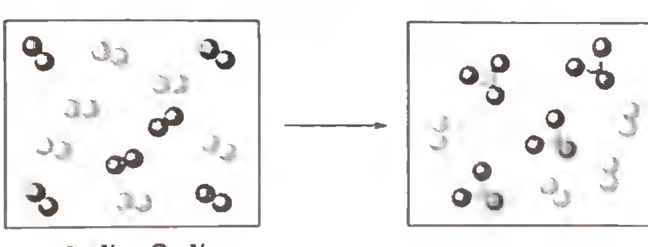
100. El monóxido de carbono arde fácilmente en oxígeno para formar dióxido de carbono:

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

El cuadro de la izquierda representa una pequeña porción de una mezcla de CO y O_2. Si estas moléculas reaccionan para formar CO_2, ¿qué aspecto deberá tener el cuadro de la derecha?



101. ¿Qué ecuación química representa mejor la reacción que tiene lugar en la ilustración?
(a) $X_2 + Y_2 \longrightarrow XY_3$
(b) $X_2 + 3\ Y_2 \longrightarrow 2\ XY_3$
(c) $6\ X_2 + 6\ Y_2 \longrightarrow 4\ XY_3 + 4\ X_2$
(d) $6\ X_2 + 6\ Y_2 \longrightarrow 4\ X_3Y + 4\ Y_2$

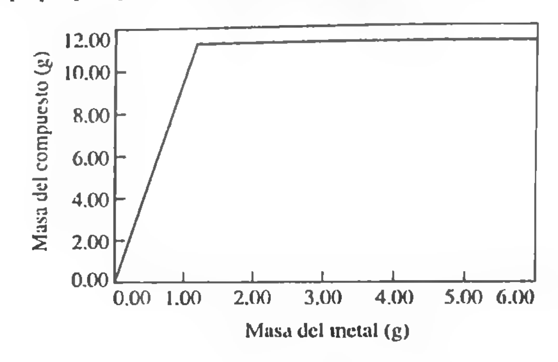


102. Un estudiante prepara un experimento como el que se describe en la práctica química de la página 190, para seis ensayos distintos con ácido acético, CH_3CO_2H, y bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$ (vea la figura en la parte inferior de la página).

$$CH_3CO_2H(ac) + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaCH_3CO_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

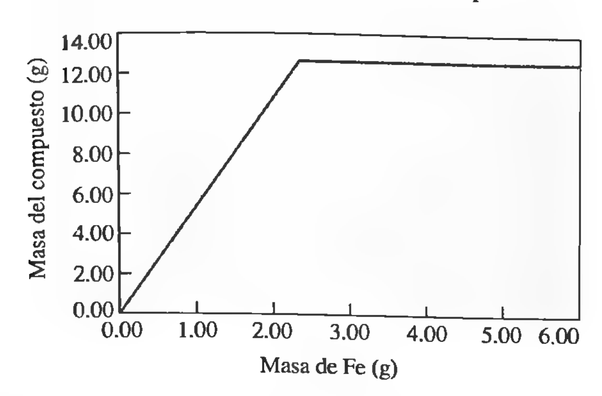
El volumen de ácido acético se mantiene constante, pero la masa de bicarbonato de sodio se incrementa en cada ensayo. En la figura se muestran los resultados de la prueba. ¿En qué ensayo(s) el ácido acético es el reactivo limitante? En qué ensayo(s) el bicarbonato de sodio es el reactivo limitante?

103. Una muestra de un metal se añade a bromo líquido y se deja que reaccione totalmente. Luego el producto se separa de cualesquier reactivos que hayan quedado y se pesa. El experimento se repite con varias masas del metal pero con el mismo volumen de bromo. La siguiente gráfica indica los resultados. Explique por qué la gráfica tiene la forma que se muestra.



Reacción de ácido acético y bicarbonato de sodio.

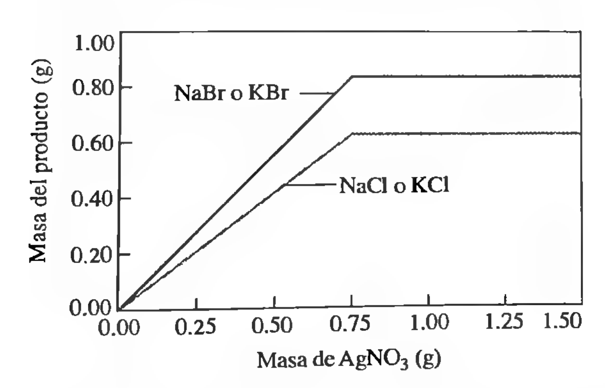
104. Se realizó una serie de mediciones experimentales como las que se describen en la pregunta 103 para la reacción de hierro con bromo, y se obtuvo la gráfica siguiente. ¿Qué fórmula empírica tiene el compuesto que se forma a partir de hierro y bromo? Escriba una ecuación balanceada para la reacción entre hierro y bromo, y nombre el producto.



105. Cuatro grupos de estudiantes de un laboratorio de introducción a la química están estudiando las reacciones de soluciones de halogenuros de metales alcalinos con nitrato de plata acuoso, $AgNO_3$. Ellos usan las siguientes sales.

Grupo A: NaCl	Grupo C: NaBr
Grupo B: KCl	Grupo D: KBr

Cada uno de los cuatro grupos disuelve 0.004 mol de su sal en un poco de agua. Luego, cada uno añade diversas masas de nitrato de plata, $AgNO_3$, a sus soluciones. Una vez que cada grupo aísla el halogenuro de plata precipitado, se traza una gráfica de masa de cada producto contra la masa agregada de nitrato de plata. Los resultados se dan en la gráfica siguiente.



(a) Escriba la ecuación iónica neta balanceada para la reacción observada por cada grupo.
(b) Explique por qué los datos de los grupos A y B quedan sobre la misma línea, mientras que los de los grupos C y D quedan sobre una línea distinta.
(c) Explique la forma de la curva observada por cada grupo. ¿Por qué se vuelven horizontales en la misma masa de $AgNO_3$ añadido (0.75 g) pero dan diferentes masas de producto (0.6 g para los grupos A y B; 0.8 g para los grupos C y D)?

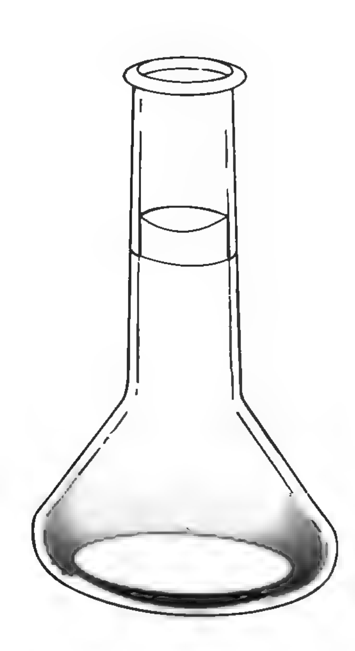
106. Una forma de determinar las relaciones estequiométricas entre los reactivos es realizar variaciones continuas. En este proceso, se lleva a cabo una serie de reacciones en la que los reactivos se varían sistemáticamente, pero el volumen total de cada mezcla de reacción se mantiene constante. Cuando los reactivos se combinan estequiométricamente, reaccionan por completo; ninguno está en exceso. Se recabaron los siguientes datos para determinar la relación estequiométrica para la reacción

$$m\,X^{n+} + n\,Y^{m-} \longrightarrow X_mY_n$$

Ensayo	A	B	C	D	E
X^{n+} 0.10 M	7 mL	6 mL	5 mL	4 mL	3 mL
Y^{m-} 0.20 M	3 mL	4 mL	5 mL	6 mL	7 mL
¿Exceso de X^{n+} presente?	sí	sí	sí	no	no
¿Exceso de Y^{m-} presente?	no	no	no	no	sí

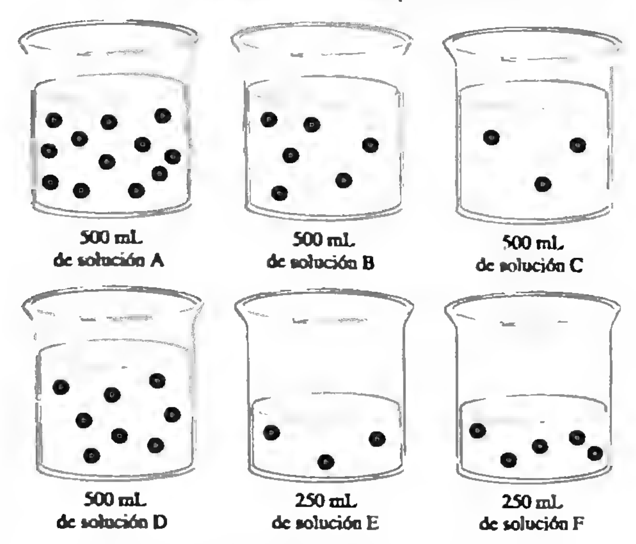
(a) ¿En cuál ensayo los reactivos están presentes en cantidades estequiométricas?
(b) ¿Cuántos moles de X^{n+} reaccionaron en ese ensayo?
(c) ¿Cuántos moles de Y^{m-} reaccionaron en ese ensayo?
(d) ¿Cuál es la proporción de números enteros de X^{n+} a Y^{m-}?
(e) ¿Qué fórmula química tiene el producto X_mY_n?

107. Usted preparó una solución de NaCl agregando 58.44 g de NaCl a un matraz volumétrico de 1 L y después se adiciona agua para disolverlo. Al terminar, su matraz tenía este aspecto:
La concentración de la solución que preparó es



(a) mayor que 1 M porque agregó más disolvente del necesario.
(b) menor que 1 M porque agregó menos disolvente del necesario.
(c) mayor que 1 M porque agregó menos disolvente del necesario.
(d) menor que 1 M porque agregó más disolvente del necesario.
(e) 1 M porque lo que determina la concentración es la cantidad de soluto, no de disolvente.

108. Los dibujos que siguen representan vasos con soluciones acuosas. Cada ● representa una partícula de soluto disuelto.
(a) ¿Cuál solución es la más concentrada?
(b) ¿Cuál solución es la menos concentrada?
(c) ¿Cuáles dos soluciones tienen la misma concentración?
(d) Cuando se combinan las soluciones E y F, la solución resultante tiene la misma concentración que la solución

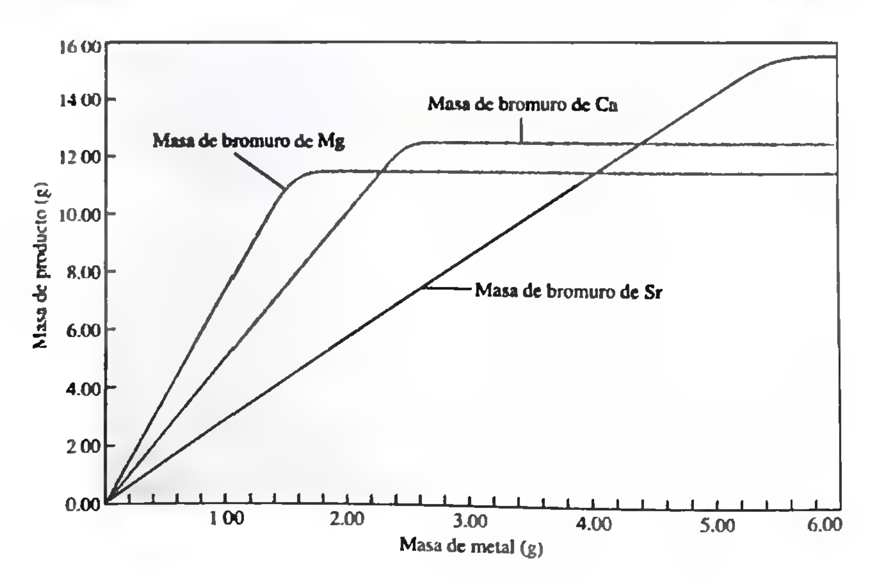


(e) Cuando se combinan las soluciones C y E, la solución resultante tiene la misma concentración que la solución ______
(f) Si se evapora la mitad del agua de la solución B, la solución resultante tendrá la misma concentración que la solución ______.
(g) Si se coloca la mitad de la solución A en otro vaso y se le añaden 250 mL de agua, la solución resultante tendrá la misma concentración que la solución

109. Diez mililitros de una solución de un ácido se mezclan con 10 mL de una solución de una base. Cuando la mezcla se probó con papel tornasol, el tornasol azul se volvió rojo y el tornasol rojo no cambió de color. ¿Cuáles de las siguientes interpretaciones son correctas?
(a) La mezcla contiene más iones hidrógeno que iones hidróxido.
(b) La mezcla contiene más iones hidróxido que iones hidrógeno.
(c) Cuando un ácido y una base reaccionan, se forma agua, así que la mezcla no puede ser ni ácida ni básica.
(d) Si el ácido era HCl y la base era NaOH, la concentración de HCl en la solución ácida inicial debe haber sido mayor que la concentración de NaOH en la solución básica inicial.
(e) Si el ácido era H_2SO_4 y la base era NaOH, la concentración de H_2SO_4 en la solución ácida inicial debe haber sido mayor que la concentración de NaOH en la solución básica inicial.

110. A una compañía química le interesaba caracterizar un ácido orgánico de un competidor (el ácido contiene C, H y O). Después de determinar que se trataba de un diácido, H_2X, una muestra de 0.1235 g se neutralizó con 15.55 mL a NaOH 0.1087 M. Luego, una muestra de 0.3469 g se quemó totalmente en oxígeno puro para producir 0.6268 g de CO_2 y 0.2138 g de H_2O.
(a) ¿Qué masa molar tiene H_2X?
(b) ¿Qué fórmula empírica tiene el diácido?
(c) ¿Qué fórmula molecular tiene el diácido?

111. Diversas masas de los tres elementos del Grupo 2A magnesio, calcio y estroncio se hicieron reaccionar con bromo líquido, Br_2. Una vez que la reacción llegó a su término, se separó el producto del o los reactivos en exceso y se pesó. En cada caso se trazó una gráfica con la masa de producto contra la masa de metal consumida en la reacción, como se muestra en la figura.
(a) Con base en lo que sabe de las reacciones entre los metales y los halógenos, ¿qué producto predice para cada reac-



ción? Dé el nombre y la formula del producto de la reacción en cada caso.
(b) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurre en cada caso.
(c) ¿Qué tipo de reacción ocurre entre los metales y el bromo; es decir, se trata de una reacción formadora de gases, una reacción de precipitación o una oxidación-reducción?
(d) Cada curva muestra que la masa de producto aumenta al aumentar la masa de metal empleada, pero la curva se vuelve horizontal en cierto punto. Utilice estas curvas para verificar su predicción de la fórmula de cada producto y explique por qué las curvas se vuelven horizontales con diferentes masas del metal y diferentes masas del producto.

112. El oro se puede disolver de rocas que lo contienen al tratarlas con cianuro de sodio en presencia del oxígeno del aire.

$$4\,Au(s) + 8\,NaCN(ac) + O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow 4\,NaAu(CN)_2(ac) + 4\,NaOH(ac)$$

Una vez que el oro está en solución en forma de ion $Au(CN)_2^-$, se le puede precipitar como metal según la ecuación no balanceada siguiente:

$$Au(CN)_2^-(ac) + Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Au(s) + CN^-(ac)$$

(a) ¿Las reacciones anteriores son de ácido-base o de oxidación-reducción? Describa brevemente su razonamiento.
(b) ¿Cuántos litros de NaCN 0.075 M necesitarán para extraer el oro de 1000 kg de rocas si éstas tienen 0.019% de oro?
(c) ¿Cuántos kilogramos de cinc metálico necesitará para recuperar el oro del $Au(CN)_2^-$ obtenido a partir del oro de las rocas?
(d) Si se recupera todo el oro de las rocas, y el metal se forja en una varilla cilíndrica de 15.0 cm de longitud, ¿qué diámetro tendrá la varilla? (La densidad del oro es de 19.3 g/cm^3.)

CAPÍTULO

6

Principios de reactividad I: transferencia de energía y reacciones químicas

Las plantas generadoras de electricidad que queman carbón, como ésta, transforman la energía almacenada en los combustibles en electricidad, una forma de energía que es más cómoda para la sociedad, pero también emiten óxidos de azufre y otras contaminantes hacia la atmósfera. • ¿Cómo pueden atraparse los óxidos de azufre antes de emitirse? ¿Y qué transferencia de energía está asociada a una reacción de atrapamiento? Estas preguntas se contestan en el problema sinóptico al final del capítulo.

Joseph Romm y Charles Curtis describen claramente la importancia de la energía en nuestra vida cotidiana, nuestro sistema político y nuestro futuro colectivo; véase *The Atlantic Monthly*, abril de 1996, págs. 59-74.

En nuestra sociedad industrializada, de alta tecnología, orientada hacia los aparatos domésticos, el uso promedio de energía por persona está casi en su punto más alto de la historia. Estados Unidos, que sólo tiene el 5% de la población mundial, consume el 30% de los recursos energéticos del mundo; y en cada año desde 1958 los estadounidenses han consumido más recursos energéticos de los que se han producido dentro de sus fronteras. La mayor parte de esa energía proviene de los combustibles fósiles: hulla, petróleo y gas natural. Un poco proviene de las plantas hidroeléctricas, nucleoeléctricas, colectores solares y eólicos, y la quema de madera y otros materiales vegetales. El uso de energía en el mundo está creciendo rápidamente, a pesar de escaseces ocasionales como la que hubo en 1973 como resultado de un embargo de las exportaciones petroleras de los países productores del Oriente Medio.

Durante los últimos cien años, aproximadamente, la mayor parte de la energía que usamos ha provenido de la quema de combustibles fósiles, y esto seguirá siendo cierto durante un buen tiempo. Por consiguiente, es muy importante entender la relación entre la energía y las reacciones químicas, y cómo podemos usar la química para alterar nuestra dependencia de los combustibles fósiles. Las industrias nuevas de más rápido crecimiento en el próximo cuarto de siglo bien podrían ser las que saquen ventaja de esa nueva química.

"Una teoría es más impresionante cuanto más sencillas son sus premisas, cuanto mayor es el número de cosas distintas que relaciona y cuanto más extendida es su área de aplicabilidad. De ahí la profunda impresión que la termodinámica clásica tuvo sobre mí. Es la única teoría física de contenido universal de la cual estoy convencido de que, dentro del marco de la aplicabilidad de sus conceptos básicos, nunca dejará de ser válida." *Albert Einstein. De "Albert Einstein: Philosopher-Scientist", P. A. Schlipp, ed. En The Library of Living Philosophers*, vol. VII, Notas autobiográficas, pág. 33. LaSalle, IL, Open Court Publishing Co., 3a. ed., 1969.

Tal vez sea una sorpresa para el lector enterarse de que una porción importante de nuestros recursos energéticos se usa para hacer que ocurran reacciones químicas deseables, reacciones que transforman sustancias de bajo costo, fácilmente accesibles, en sustancias nuevas con propiedades más útiles. Ejemplos importantes de ello son la fabricación de caucho a partir del petróleo y la elaboración de fármacos a partir de sustancias químicas simples. La relación entre la química y la energía implica algo más que la cantidad de calor que podemos obtener al quemar un combustible, aunque es importante conocer esto. El conocimiento de la energética química también nos permite predecir qué sucederá al mezclar dos o más posibles reactivos. ¿La mayor parte de los reactivos se convertirá en productos? ¿Se convertirá sólo una parte? ¿No se convertirá prácticamente nada?

Si el entorno se calienta como resultado de una reacción, y si los productos de la reacción están más dispersos o mezclados que los reactivos, entonces la mayor parte de los reactivos se transformará en productos. Si el entorno debe transferir energía hacia los reactivos y productos durante una reacción, y si los productos tienen un orden superior que los reactivos, entonces la mayor parte de éstos permanecerá sin cambio. ¿Cómo decidimos si una reacción calentará o no su entorno y si sus productos tienen o no un orden de menor nivel? Para contestar estas preguntas necesitamos saber algo de **termodinámica,** la ciencia del calor, el trabajo y las transformaciones entre los dos. Ésta es la historia que contaremos en este capítulo y el siguiente.

6.1 CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA

Tanto trabajar como calentar son *procesos* por los cuales se transfiere energía de una forma o de un lugar a otra forma o a otro lugar. No obstante, a menudo hablamos del calor y el trabajo como si fueran formas de energía. Es más importante la cantidad de energía que se transfiere de un objeto o muestra a otra mediante procesos de trabajo o calentamiento. Para hacer hincapié en esto, a menudo usaremos las palabras "trabajar" y "calentar" donde mucha gente usaría "trabajo" y "calor".

¿Qué es exactamente la energía y de dónde proviene la energía que usamos? ¿Y cómo puede una reacción química hacer que se transfiera energía hacia o desde el entorno? La **energía** se define como la capacidad para efectuar trabajo, y trabajar es algo que hacemos todo el tiempo. Si escalamos una montaña o si subimos una escalera, trabajamos contra la fuerza de la gravedad a medida que vamos subiendo. Podemos efectuar este trabajo porque tenemos la energía para hacerlo. Esa energía la suministran los alimentos que hemos ingerido; está almacenada en compuestos químicos y la usamos cuando esos compuestos participan en reacciones químicas (metabolismo) dentro de nuestro organismo. La energía nos permite trabajar contra la fuerza de la gravedad al trepar y también calienta nuestro cuerpo ("entramos en calor").

Trabajo y energía. Este escalador trabaja contra la fuerza de la gravedad para incrementar su energía potencial.

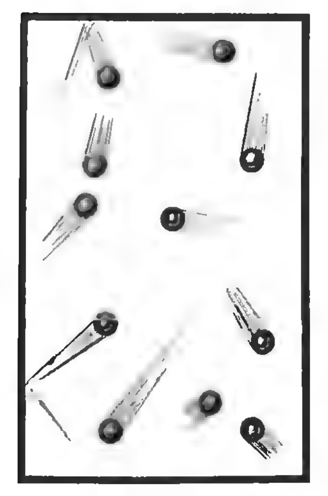
La energía se puede asignar a una de dos clases: cinética y potencial. La **energía cinética** es la energía que algo tiene porque se está moviendo. Ejemplos de ello son

- energía de movimiento de un objeto en la macroescala, como una pelota de béisbol o un automóvil que se mueven; esto también se denomina energía mecánica.
- energía de movimiento de objetos en la nanoescala como átomos, moléculas o iones; esto suele llamarse energía térmica.
- energía de movimiento de electrones que se desplazan por un conductor eléctrico; ésta se conoce como energía eléctrica.
- energía del movimiento periódico de partículas en la nanoescala cuando la muestra en la macroescala se comprime y expande alternadamente (como cuando una onda sonora pasa por el aire).

Toda la materia tiene energía térmica porque, según la teoría cinético-molecular (⇐ *pág. 10*), toda la materia consiste en partículas en la nanoescala que están en constante movimiento (Figura 6.1). La energía térmica aumenta con la temperatura para cualquier muestra de materia.

Es común llamar calor a la energía térmica. No obstante, para entender la termodinámica es útil distinguir entre el *proceso* de calentar [o transferir calor], en el que se transfiere energía de una muestra a más alta temperatura a una muestra a más baja temperatura, y la energía misma.

La teoría cinético-molecular se describió cualitativamente en el capítulo 1 (⇐ *pág. 10*). Un corolario de esa teoría es que en promedio las moléculas se mueven más rápidamente cuanto más alta es la temperatura.



Gas

Figura 6.1 Energía térmica. Según la teoría cinético-molecular, los átomos, moléculas y iones de los elementos y compuestos químicos están en constante movimiento. Aquí se muestran átomos de helio gaseoso en la nanoescala. Cada átomo tiene una energía cinética que depende de la rapidez con que se mueve. La energía térmica de la muestra es la suma de las energías cinéticas de todos los átomos de helio. Cuanto más alta es la temperatura del helio, mayor es su energía térmica.

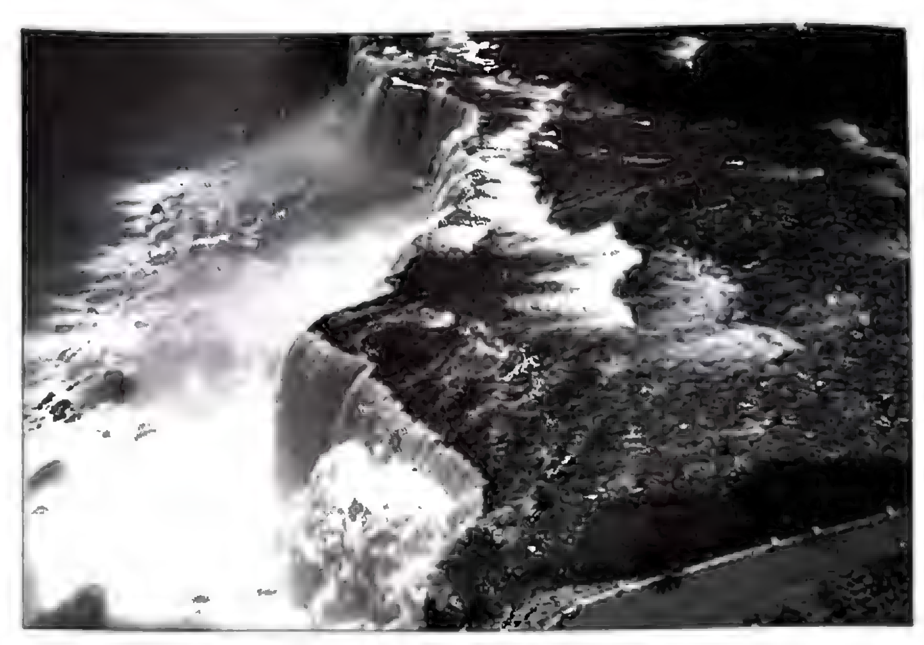


Figura 6.2 Energía potencial gravitacional. El agua en el borde de una catarata tiene energía potencial (energía almacenada que podría usarse para efectuar trabajo) a causa de su posición relativa a la Tierra; esa energía podría servir para generar electricidad, por ejemplo, como en las Cataratas del Niágara (fotografía). *(N.Y. Department of Economic Development, Albany, N.Y.)*

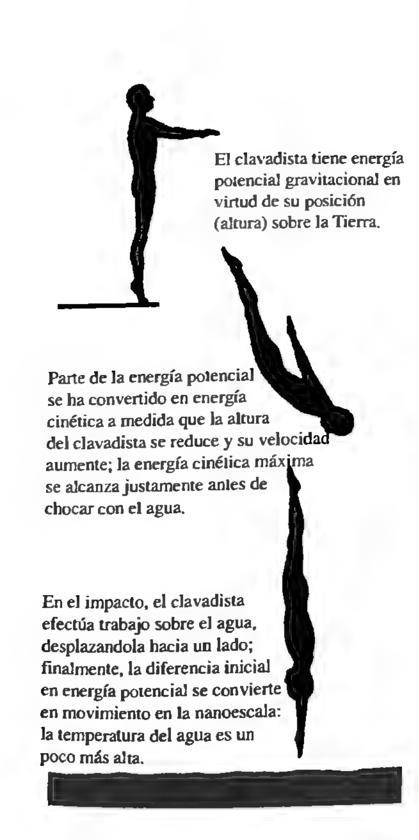


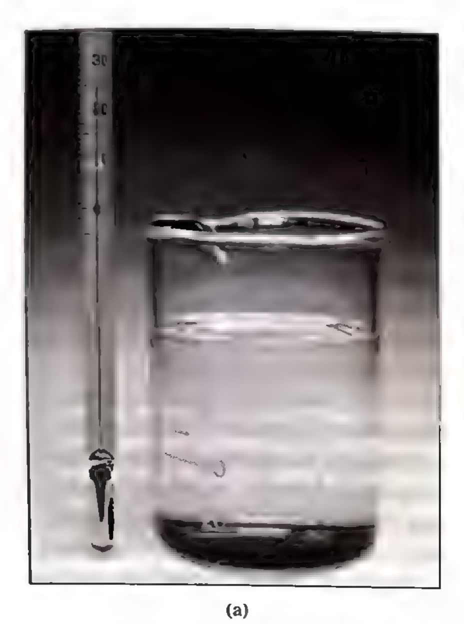
Figura 6.3 Transformaciones de energía. La energía potencial y cinética se interconvierten cuando alguien se zambulle en agua. Estas interconversiones están regidas por la ley de conservación de la energía.

La **energía potencial** es energía que tiene algo como resultado de su posición. Ejemplos de ello son

- la energía que tiene una pelota cuando se le sostiene arriba del suelo, o la que tiene el agua en la parte superior de una catarata (Figura 6.2); ésta suele llamarse energía gravitacional.
- la energía que tienen las partículas con carga (como los iones positivos y negativos) a causa de su posición; ésta se conoce como energía electrostática.
- energía que es el resultado de las atracciones entre electrones y núcleos atómicos; ésta suele denominarse energía potencial química y es el tipo de energía que está almacenada en los alimentos.

La energía potencial se puede convertir en energía cinética y *viceversa.* A medida que las gotas de agua caen en una catarata, la energía potencial que tenían en la parte alta se convierte en energía cinética: se mueven cada vez con mayor rapidez. Por otra parte, la energía cinética del agua que cae podría impulsar una rueda para bombear agua hacia un depósito elevado donde su energía potencial sería mayor.

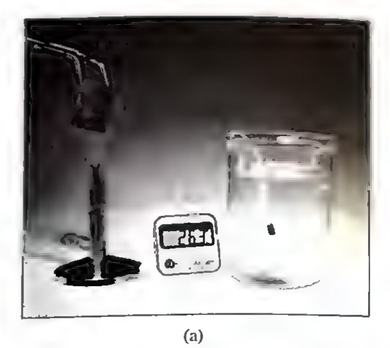
Cuando nos paramos en un trampolín de una piscina, a punto de tirarnos un clavado, tenemos energía potencial gravitacional gracias a nuestra posición relativa a la Tierra. Una vez que nos tiramos el clavado, una parte de esa energía potencial se convierte progresivamente en energía cinética (Figura 6.3). La energía cinética (E_c) depende de nuestra masa (m) y velocidad (v) y se puede calcular como $E_c = (1/2)mv^2$. Durante el clavado nuestra masa es constante, mientras la fuerza de la gravedad acelera nuestro cuerpo, el cual va adquiriendo cada vez mayor velocidad en el descenso, así que nuestra velocidad y energía cinética aumentan. Esto sucede a expensas de la energía potencial (que depende de qué tan alto sobre la Tierra estamos). En el momento en que entramos en el agua, nuestra velocidad se reduce abruptamente, y una buena parte de la energía cinética se convierte en energía mecánica del agua, que salpica cuando nuestro cuerpo efectúa trabajo sobre ella para hacerla a un lado. Finalmente, subimos hacia la superficie y el agua se calma otra vez. No obstante, las moléculas del agua se están moviendo un poco más rápidamente en las inmediaciones del sitio del impacto; la temperatura del agua es más alta.



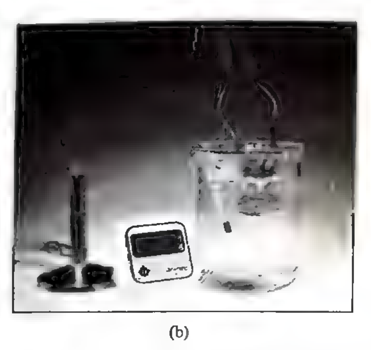
(a)

(b)

Figura 6.4 Medición de la temperatura. El mercurio de un termómetro (a) se expande (b) porque los átomos de mercurio se mueven con mayor rapidez (tienen más energía) una vez que el agua tibia transfiere energía a (calienta) el mercurio; la temperatura y el volumen del mercurio han aumentado. *(C. D. Winters)*



(a)



(b)

Figura 6.5 Transferencia de energía por calentamiento. El agua en un vaso (a) se calienta cuando una muestra más caliente (una barra de latón) se sumerge en el agua (b). Hay una transferencia de energía de la barra de metal, más caliente, al agua, más fría. Tarde o temprano se transfiere suficiente energía como para que la barra y el agua tengan la misma temperatura. *(C.D. Winters)*

Esta serie de conversiones de energía causadas por el clavadista, de energía potencial a cinética y de cinética en la macroescala a cinética en la nanoescala (o térmica), está regida por la **ley de conservación de la energía,** que dice que *la energía no se crea ni se destruye; la energía total del Universo es constante.* Ésta es también la **primera ley de la termodinámica.** En un gran número de experimentos en los que se ha medido el trabajo y el calentamiento, siempre se ha constatado que la energía total es la misma antes y después de un suceso. Estos experimentos se resumen en la ley de conservación de la energía.

Temperatura, energía y calentamiento

La transferencia de energía a una muestra de materia por lo regular aumenta la temperatura de la muestra. El aumento en la temperatura se puede medir con un termómetro. La figura 6.4 muestra un termómetro que contiene mercurio. Cuando el termómetro se coloca en agua caliente, se transfiere energía del agua al termómetro (el termómetro se calienta). La mayor energía de los átomos de mercurio implica que se están moviendo con mayor rapidez, lo que incrementa un poco el volumen de los espacios entre los átomos. Por consiguiente, el mercurio se expande (como hace la mayor parte de las sustancias cuando se les calienta), y la columna de mercurio sube en el tubo del termómetro.

Los problemas de desafío conceptual PC-6.A y PC-6.B al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Hay transferencia de energía por calentamiento siempre que dos muestras de materia con diferente temperatura se ponen en contacto. *La energía siempre se transfiere de la muestra más caliente a la más fría.* Por ejemplo, un trozo de metal que se calienta con la flama de un mechero Bunsen y un vaso lleno de agua fría (Figura 6.5a) son dos muestras de materia a diferente temperatura. Cuando el metal caliente se sumerge en el agua fría (Figura 6.5b), se transfiere energía del metal al agua hasta que las dos muestras alcanzan la misma temperatura. La cantidad de energía transferida podría ser suficiente para calentar el agua que está junto al metal hasta una temperatura mayor que los 100 °C. Esto hace que una parte del agua hierva y se escuche un chisporroteo.

Transferir energía por calentamiento es un proceso, pero es común hablar de ese proceso como si el calor fuera una forma de energía. A menudo se dice que una muestra transfiere calor a otra, cuando lo que se quiere decir es que una muestra transfiere energía calentando a la otra.

Energía interna

La **energía interna** de una muestra de materia es *la suma de las energías individuales de todas las partículas en la nanoescala (átomos, moléculas o iones)* de esa muestra. Un aumento de la temperatura incrementa la energía interna porque aumenta la velocidad promedio del movimiento de las partículas en la nanoescala. Cuanto más rápidamente se mueve una partícula, más energía tiene, porque $E_c = (1/2)mv^2$. *La energía interna total de una muestra de materia depende de la temperatura, el tipo de partículas y el número de partículas que hay en la muestra.* Para una sustancia dada, la energía interna depende de la temperatura y del tamaño de la muestra. Así, una taza de agua hirviendo podría contener menos energía que una tina llena de agua tibia, aunque la primera esté a una temperatura más alta.

Si usara un bloque grande de hielo en lugar de un vaso de agua con hielo, habría una transferencia de energía mucho mayor, y se observaría un cambio en la temperatura del recinto.

Por lo regular, la mayor parte de los objetos de una región dada, digamos una habitación, están más o menos a la misma temperatura. Si una muestra, como una taza de café, está mucho más caliente, transferirá energía calentando el resto de la habitación hasta que la muestra se enfríe (y el resto de la habitación se caliente un poco). Si una muestra, como un vaso de agua helada, está mucho más fría que su entorno en la habitación, todo lo demás transfiere energía hacia ella hasta que se calienta (y la habitación se enfría un poco). Puesto que la cantidad total de material en la habitación es mucho mayor que la que hay en una taza de café o en un vaso de agua helada, la temperatura de la habitación no cambia mucho. Hay transferencia de energía hasta que todo está a la misma temperatura.

Es interesante (y útil) pensar en *por qué* es que sucede esto. Según la ley de conservación de la energía, bien podría ocurrir que se transfiriera energía del resto de la habitación a una taza de café caliente. El café entonces se pondría cada vez más caliente, hasta comenzar a hervir. Sin embargo, por experiencia sabemos que esto nunca sucede. Tampoco sucede nunca que un vaso de agua helada se congele, calentando el resto de la habitación. El calentamiento tiene una *direccionalidad*: siempre se transfiere energía de lo más caliente a lo más frío, nunca al revés. Esta direccionalidad corresponde a la *distribución de la energía* entre el mayor número posible de átomos, moléculas o iones. Cuando un número relativamente pequeño de partículas en una taza de café caliente transfiere energía a un gran número de partículas que rodean la taza, la energía térmica total se distribuye entre el número máximo de partículas. Lo mismo se cumple cuando el gran número de partículas del entorno calienta un vaso de agua helada transfiriendo energía al número relativamente bajo de partículas del vaso. Concentrar la energía en sólo unas cuantas partículas a expensas de muchas, o incluso concentrar la energía en un gran número de partículas a expensas de unas pocas, es algo que nunca se ha observado que ocurra por sí solo. Las transferencias de energía siempre ocurren de modo que la energía se distribuya entre el mayor número posible de partículas. Utilizaremos esta misma idea en el capítulo 7 para predecir la direccionalidad en la conversión de reactivos químicos en productos.

Ejercicio 6.1 Transferencias de energía

Usted lanza hacia arriba una pelota de caucho. La pelota cae al suelo, rebota durante un rato y finalmente queda en reposo. Al igual que cuando nos tiramos un clavado en una alberca, hay varias transferencias de energía. Descríbalas e indique y los cambios que causan. Explique también cómo este ejemplo corresponde a la distribución de energía entre un gran número de partículas en la nanoescala.

6.2 UNIDADES DE ENERGÍA

Puesto que el calentamiento implica transferencia de energía, se han diseñado algunas unidades de energía para medir el calentamiento. Se definió originalmente una **caloría** (que se abrevia "cal") como la cantidad de energía necesaria para aumentar la temperatura de 1.00 g de agua líquida pura en 1.00 grado Celsius, de 14.50 °C a 15.50 °C. Ésta es una cantidad muy pequeña de energía, por lo que es común usar la **kilocaloría** (1 kcal = 1000 cal). Casi todos estamos acostumbrados a las calorías porque vemos cómo las cuentan quienes hacen dieta, o cuando leemos los empaques de los alimentos. Sin embargo, la "caloría" que se usa para describir los alimentos es una Caloría, con C mayúscula, una unidad igual a la kilocaloría. Así, un cereal que nos da 100 Calorías de energía nutricional en realidad proporciona 100 kcal o 100×10^3 calorías (con c minúscula).

1 kilocaloría = 1 kcal = 1000 cal = 1 caloría.

Otra unidad de energía común es el **joule (J).** El joule es una unidad derivada, lo que significa que se puede expresar como una combinación de otras unidades. $1 \text{ J} = 1 \text{ kg·m}^2/\text{s}^2$. Ahora se define una caloría como exactamente 4.184 J. El joule es la unidad de energía preferida en la ciencia, porque se deriva directamente de las unidades que se emplean en el cálculo de las energías cinética y potencial. Si un objeto de 2.0 kg (aprox. 4 lb) se mueve a una velocidad de 1.0 metros por segundo (aprox. 2 millas por hora), su energía cinética es

El joule es la unidad de energía que se usa en el Sistema Internacional de Unidades (unidades SI). Las unidades SI se describen en el apéndice C.

1 caloría = 4.184 J exactamente

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = (\tfrac{1}{2}) \times (2.0 \text{ kg}) \times (1.0 \text{ m/s})^2 = 1.0 \text{ kg·m}^2/\text{s}^2 = 1.0 \text{ J}$$

Como ejemplo adicional, si usted deja caer un paquete de seis latas de refresco sobre un pie, la energía cinética en el momento del impacto está entre 4 y 10 J (una o dos calorías). En muchos países la energía de los alimentos se indica en joules en lugar de Calorías. Por ejemplo, la etiqueta del sobre de edulcorante artificial que se muestra en la figura 6.6 indica que proporciona 16 kJ de energía nutricional.

El joule se nombró en honor de James P. Joule (1818-1889). Joule fue hijo de un cervecero que vivía cerca de Manchester, Inglaterra, y fue estudiante de John Dalton ***(← pág. 29).***

Al igual que la caloría, el joule es relativamente pequeño, por lo que a menudo usamos el kilojoule (1 kJ = 1000 J). Consideremos, por ejemplo, la rapidez con que la energía solar entra en la atmósfera terrestre: cerca de 8×10^{15} kJ/min para todo el planeta o cerca de 8 J/min para cada centímetro cuadrado. Ésta es una cantidad enorme de energía, aunque sólo es 3 diezmillonésimas (0.0000003) de la energía total que el sol emite. En promedio, cerca de la mitad de esta energía, $4 \text{J}/(\text{min·cm}^2)$, llega a la superficie terrestre; el resto se vuelve a irradiar desde la atmósfera superior hacia el espacio o es absorbida o dispersada por la porción inferior de la atmósfera. La cantidad exacta que llega a la superficie depende del lugar, la época del año y las

1 kilojoule = 1 kJ = 1000 joules

Figura 6.6 Energía alimenticia. Paquete de edulcorante artificial de Australia. Como indica su etiqueta, el edulcorante del paquete proporciona 16 kJ de energía nutricional, y es equivalente en dulzor a dos cucharaditas rasas de azúcar, que proporcionarían 140 kJ de energía nutricional. *(C. D. Winters)*

condiciones del tiempo. No obstante, el promedio de 4 J/(min·cm^2) proporciona al techo de una casa estadounidense representativa unos 100,000 kJ/día. Esto equivale al calentamiento que se obtiene al quemar unas 32 lb de carbón, o a 120 kW-h (kilowatts-hora) de energía eléctrica. Esto es más que suficiente para calentar la casa en un frío día de invierno, suponiendo que sea un día soleado.

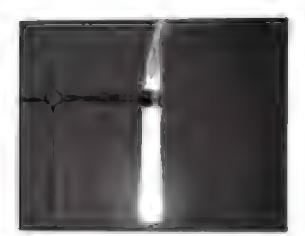
EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.1 Unidades de energía

Una sola botana Cheetos tiene una energía alimenticia de 7.0×10^3 cal. Exprese esta energía en joules.

Respuesta 29×10^3 J

Explicación Para determinar la energía en joules usamos la definición 1 cal = 4.184 J.

$$7.0 \times 10^3 \text{cal} \times \frac{4.184 \text{ J}}{1.000 \text{ cal}} = 29 \times 10^3 \text{ J} = 29 \text{ kJ}$$



Energía alimenticia. Un solo Cheetos arde en oxígeno generado por la descomposición térmica de clorato de potasio. *(Utilizado con autorización de Chem Demos I Videodisc,* JCE: Software, *SP-8, 1994.)*

Práctica de resolución de problemas 6.1

(a) Si come un "hot dog", le proporcionará 160 Calorías de energía. Exprese esa energía en joules.
(b) Un watt es una unidad de potencia que corresponde a la transferencia de 1 J de energía en 1 s. La energía consumida por una bombilla de x watts que opera durante y segundos es de $x \times y$ joules. Si enciende una bombilla de 75 watts durante 3.0 h, ¿cuántos joules de energía eléctrica se transformarán en luz y calor?
(c) El sobre de edulcorante artificial de la figura 6.6 proporciona 16 kJ de energía nutricional. Exprese esa energía en kilocalorías.

6.3 CAPACIDAD CALORÍFICA Y CAPACIDAD CALORÍFICA ESPECÍFICA

Joseph Black (1728-1799) fue profesor en Glasgow y Edimburgo, Escocia. Entre sus estudios importantes estuvo el del calor, que luego llevó a su estudiante James Watt a la invención de la máquina de vapor.

En la década de 1770, Joseph Black de la University of Glasgow (Escocia) fue el primero en distinguir claramente entre temperatura y capacidad calorífica. La **capacidad calorífica** de una muestra de materia es la *cantidad de energía que se requiere para elevar la temperatura de esa muestra en un grado.* La capacidad calorífica depende del tamaño de la muestra y de la sustancia de la que está hecha (o sustancias, si no es pura).

Capacidad calorífica específica

Para poder realizar comparaciones útiles entre muestras de diferentes tamaños se define la **capacidad calorífica específica** (que también se conoce como *calor específico*) como la cantidad de energía que se requiere para aumentar en un grado la temperatura

de un gramo de una sustancia. Para el agua a 15 °C, la capacidad calorífica específica es de 1.00 cal/g·°C o 4.184 J/g·°C; para el vidrio de ventana común, es de sólo 0.8 J/g·°C. Es decir, se requiere unas cinco veces más calor para elevar la temperatura de un gramo de agua en 1 °C que para hacerlo con un gramo de vidrio. Así pues, al igual que la densidad, la capacidad calorífica específica es una propiedad que puede servir para distinguir una sustancia de otra, y también puede servir para distinguir una sustancia pura de una solución o una mezcla, porque la capacidad calorífica específica de una mezcla varía con las proporciones de los componentes de la mezcla.

El problema de desafío conceptual PC-6.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La capacidad calorífica específica, *c*, de una sustancia se puede determinar experimentalmente midiendo la cantidad de energía transferida a o de una masa conocida de la sustancia a medida que su temperatura sube o baja.

$$\text{Capacidad calorífica específica} = \frac{\text{Cantidad de energía transferida por calentamiento}}{(\text{masa de la muestra} \times \text{cambio de temperatura})} \quad \text{o} \quad c = \frac{q}{m \times \Delta T}$$

El símbolo q designa la cantidad de energía transferida entre muestras por calentamiento. El símbolo Δ (la letra griega delta) significa "cambio de" y se calcula como (valor final) − (valor inicial).

La letra griega Δ (delta mayúscula) representa un cambio. Los cambios se calculan restando el valor inicial de una cantidad del valor final. En este caso estamos calculando un cambio de temperatura porque la Δ precede a la letra T. Por tanto, restamos la temperatura inicial de la temperatura final. Supongamos que se necesitan 60.5 J para cambiar la temperatura de una muestra de 25.0 g de etilenglicol (un compuesto que se usa como anticongelante en los motores de los automóviles) de 24.2 °C a 25.2 °C. Entonces,

$$\Delta T = (25.2\ °C - 24.2\ °C) = 1.0\ °C$$

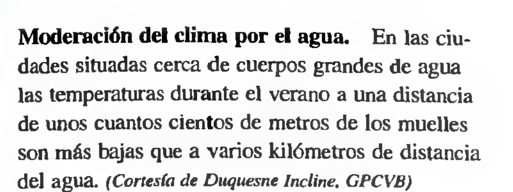
y la capacidad calorífica específica del etilenglicol es

$$\text{Capacidad calorífica específica del etilenglicol} = c_{\text{etilenglicol}}$$

$$= \frac{60.5\ J}{(25.0\ g) \times (1.00\ °C)} = 2.42\ J/g·°C$$

Se han determinado las capacidades caloríficas específicas de muchas sustancias, y en la tabla 6.1 se dan algunos valores. Observe que el agua tiene uno de los valores más altos. Esto es importante porque una capacidad calorífica específica alta implica que es preciso transferir una gran cantidad de energía a un cuerpo grande de agua para aumentar su temperatura en un grado apenas. Por otro lado, el agua debe perder mucha energía antes de que su temperatura baje un grado. Por ello, un lago o un océano pueden almacenar una cantidad enorme de energía y así moderar las temperaturas locales. Esto tiene una influencia profunda sobre el clima cerca de los lagos u océanos.

La elevada capacidad calorífica específica del agua ayuda a mantener relativamente constante la temperatura de nuestro cuerpo.



Moderación del clima por el agua. En las ciudades situadas cerca de cuerpos grandes de agua las temperaturas durante el verano a una distancia de unos cuantos cientos de metros de los muelles son más bajas que a varios kilómetros de distancia del agua. *(Cortesía de Duquesne Incline, GPCVB)*

Si se conoce la capacidad calorífica específica de una sustancia, es posible calcular la energía que se transfiere a esa sustancia al calentarla, siempre que se conozca también la masa y el cambio de temperatura. Recíprocamente, podemos calcular el cambio de temperatura que debe darse cuando una cantidad dada de energía se transfiere a o de una muestra de masa conocida. La ecuación que define la capacidad calorífica específica nos permite hacerlo, pero es más cómodo reescribir la ecuación así:

$$q = c \times m \times \Delta T \qquad \text{o} \qquad \Delta T = q/(c \times m)$$

Ejercicio 6.2 Uso de la capacidad calorífica específica

Si se aportan 24.1 kJ para calentar un trozo de aluminio que tiene una masa de 250. g desde una temperatura inicial de 5.0 °C, ¿qué temperatura final tendrá el aluminio? La capacidad calorífica específica del aluminio es de 0.902 J/g·°C.

Ejercicio 6.3 Capacidad calorífica específica y cambio de temperatura

Suponga que calienta una piedra pequeña (granito) y un vaso de agua con la flama de un mechero Bunsen durante 3 min. Si la piedra y el agua tienen la misma masa, y ambas se calientan del mismo modo, ¿cuál tendrá la temperatura mas alta al dejar de calentar?

Capacidad calorífica molar

A menudo es útil conocer la capacidad calorífica de una muestra en términos del mismo número de partículas en lugar de la misma masa. Para ello utilizamos la **capacidad calorífica molar,** que es *la cantidad de energía que debe transferirse para elevar la temperatura de un mol de la sustancia en 1 °C*. La capacidad calorífica molar se calcula fácilmente a partir de la capacidad calorífica específica utilizando la masa molar de la sustancia. Por ejemplo, la capacidad calorífica específica del etanol líquido es de 2.46 J/g·°C (Tabla 6.1). La fórmula del etanol es CH_3CH_2OH, así que su masa molar es de 46.07 g/mol. La capacidad calorífica molar se puede calcular así:

$$c_m = \frac{2.46\ \text{J}}{\text{g}\cdot{}^\circ\text{C}} \times \frac{46.07\ \text{g}}{\text{mol}} = 113\ \text{J/mol}\cdot{}^\circ\text{C}$$

Ejercicio 6.4 Capacidad calorífica molar

Calcule la capacidad calorífica molar de todos los metales que se enumeran en la tabla 6.1. Compare esas cifras con el valor que acaba de calcular para el etanol. Con base en sus resultados, sugiera una forma de predecir la capacidad calorífica molar de un metal. ¿Se puede aplicar esta misma regla a otros tipos de sustancias?

Como deberá haber averiguado en el ejercicio 6.4, las capacidades caloríficas molares de los metales son muy similares. Esto puede explicarse si consideramos lo que sucede en la nanoescala cuando se calienta un metal. La energía transferida al calentar un sólido hace que los átomos vibren más alrededor de sus posiciones promedio dentro de la red cristalina del sólido. Una muestra de metal consiste en una gran cantidad de átomos, todos del mismo tipo y empaquetados muy juntos; es decir, las estructuras de todos los metales son muy similares. Por ello, las formas en que los átomos de los metales pueden vibrar (y por tanto las formas en que sus energías pueden incrementarse) son muy similares. Así pues, sea cual sea el metal, se de-

TABLA 6.1 **Capacidades caloríficas específicas de algunos elementos, compuestos y sólidos comunes**

Símbolo o fórmula	Nombre	Capacidad calorífica específica (J/g · °C)
Elementos		
Al	Aluminio	0.902
C	Carbono (grafito)	0.720
Fe	Hierro	0.451
Cu	Cobre	0.385
Au	Oro	0.128
Compuestos		
$NH_3(\ell)$	Amoniaco	4.70
$H_2O(\ell)$	Agua (líquida)	4.184
$C_2H_5OH(\ell)$	Etanol	2.46
$(CH_2OH)_2(\ell)$	Etilenglicol (anticongelante)	2.42
$H_2O(s)$	Agua (hielo)	2.06
$CCl_4(\ell)$	Tetracloruro de carbono	0.861
$CCl_2F_2(\ell)$	Un clorofluorocarbono (CFC)	0.598
Sólidos comunes		
	Madera	1.76
	Hormigón	0.88
	Vidrio	0.84
	Granito	0.79

be transferir casi la misma cantidad de energía por átomo de metal para elevar la temperatura en un grado. Por tanto, la cantidad de energía por mol es muy similar para todos los metales.

Convenciones de signo en los cálculos de energía

Dado que ΔT se calcula como (temperatura final − temperatura inicial), tiene un signo algebraico: positivo (+) si la temperatura aumenta y negativo (−) si la temperatura disminuye. Esto se cumple siempre que un cambio en una cantidad se indica con Δ: un valor positivo indica un incremento en la cantidad, y un valor negativo, un decremento. Por la ecuación $q = c \times m \times \Delta T$, vemos que si ΔT tiene signo positivo, q tiene signo positivo. Esto implica que si la temperatura de la sustancia aumenta, se transfirió energía a la sustancia desde alguna otra cosa. El caso opuesto, una disminución en la temperatura de la sustancia, implica que ΔT tiene signo negativo y también q; se transfirió energía de la sustancia a otra cosa. Así, la *magnitud* de q indica la *cantidad* de energía transferida, y el *signo* de q indica la *dirección* en la que se transfirió.

Una buena analogía es una cuenta bancaria. Suponga que tiene un saldo de \$26 en su cuenta ($S_{inicial}$) y que después de un retiro tiene \$20 (S_{final}). El flujo de efectivo es entonces

$$\text{Flujo de efectivo} = S_{final} - S_{inicial} = \$20 - \$26 = -\$6$$

Transferencia de energía por calentamiento. El hierro al rojo vivo está a una temperatura mucho más alta que su entorno y está tansfiriendo energía rápidamente calentando su entorno. Si usted estuviera cerca, la piel se sentiría caliente como resultado de una parte de esta transferencia de energía. *(Bethlehem Steel)*

El signo negativo de los \$6 indica que se hizo un retiro; el dinero en sí no es negativo, pero su saldo bajó. Así, cuando hablamos acerca de la magnitud de una cantidad de energía usamos un número sin signo, pero cuando queremos indicar la dirección de transferencia en un proceso anteponemos un signo negativo (energía transferida desde la sustancia) o positivo (energía transferida a la sustancia) al valor de q. La siguiente tabla resume esta convención.

Cambio en la T de la muestra	Signo de ΔT	Signo de q	Dirección de la transferencia de energía
Incremento	+	+	A la sustancia
Decremento	−	−	De la sustancia

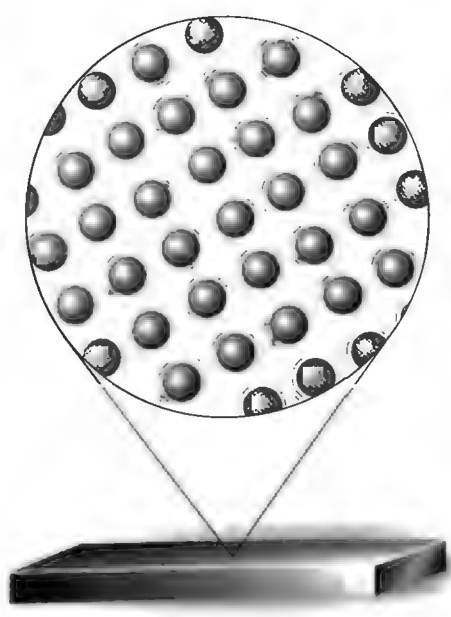
Como ejemplo del uso de la capacidad calorífica específica, podemos determinar la cantidad de energía que una taza de café transfiere a nuestro cuerpo y el aire que nos rodea cuando la temperatura del café baja de 60 °C a 37.0 °C (la temperatura normal del cuerpo). Supongamos que la taza tiene 250. mL de café con una densidad de 1.00 g/mL, de modo que el café tiene una masa de 250. g; supongamos también que la capacidad calorífica específica del café es la misma que la del agua. La cantidad de energía transferida se puede obtener de $q = c \times m \times \Delta T$.

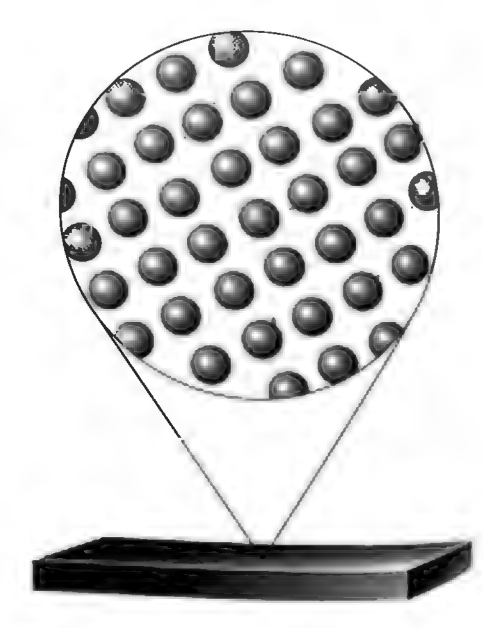
Es razonable suponer que la capacidad calorífica del café es igual a la del agua porque el café es principalmente agua.

$$\text{Energía térmica transferida} = q = (4.184\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(250.\ \text{g})(\underset{\substack{\uparrow \\ \text{temp. final}}}{37.0\ {}^\circ\text{C}} - \underset{\substack{\uparrow \\ \text{temp. inicial}}}{60.0\ {}^\circ\text{C}})$$

$$= -24.1 \times 10^3\ \text{J} = -24.1\ \text{kJ}$$

Observe que la respuesta final tiene un valor negativo. El signo negativo indica que se transfieren 24.1 kJ del café a su entorno, y la temperatura del café baja.





Hierro caliente y frío. En la nanoescala, los átomos de la muestra de hierro caliente se alejan mucho más de sus posiciones promedio al vibrar que los de la muestra de hierro a temperatura ambiente.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.2 Transferencia de energía entre muestras por calentamiento

Suponga que un trozo de hierro de 55.0 g se calienta con la flama de un mechero Bunsen a 425 °C y luego se sumerge en un vaso con agua. El vaso tiene 600 mL de agua (densidad = 1.00 g/mL), y su temperatura antes de meter en ella el hierro es de 25 °C. ¿Qué temperatura final tienen el agua y el trozo de hierro? (Suponga que no hay transferencia de energía al vaso de vidrio ni al aire ni a ninguna otra cosa más que el agua.)

Respuesta $T_{final} = 29$ °C

Explicación Los aspectos más importantes de este problema son que (1) el agua y la barra de hierro tendrán al final la misma temperatura (T_{final} es la misma para ambos), y (2) la ley de conservación de la energía exige que la cantidad total de energía sea la misma antes y después del experimento. Esto implica que la cantidad neta de energía transferida debe ser de cero. Puesto que en la transferencia de energía sólo intervienen el hierro y el agua, la sumatoria de las transferencias debe dar cero:

$$q_{hierro} + q_{agua} = 0 \qquad \text{o, por reacomodo algebraico} \qquad q_{agua} = -q_{hierro}$$

La cantidad de energía transferida al agua y la cantidad transferida desde el hierro son iguales en magnitud pero tienen signo algebraico opuesto. El signo de menos que lleva q_{hierro} indica que la energía se transfirió desde el hierro al bajar su temperatura. Recíprocamente, q_{agua} tiene un signo más porque se transfirió energía al agua para aumentar su temperatura. Si sustituimos las capacidades caloríficas específicas del hierro y el agua de la tabla 6.1 y las masas de hierro y agua dadas en el enunciado del problema, en la ecuación $q = c \times m \times \Delta T$, donde $T_{inicial}$ para el hierro es 425 °C y $T_{inicial}$ para el agua es 25 °C, tenemos

Las cantidades de energía transferida tienen signos opuestos porque se efectuaron del hierro (negativa) al agua (positiva).

$$q_{agua} = -q_{hierro}$$

$$(4.184\ \text{J/g·°C})(600.\ \text{g})(T_{final} - 25\ \text{°C}) = -(0.451\ \text{J/g·°C})(55.0\ \text{g})(T_{final} - 425\ \text{°C})$$

$$(2510.\ \text{J/°C})\ T_{final} - 6.276 \times 10^4\ \text{J} = -(24.80\ \text{J/°C})\ T_{final} + 1.054 \times 10^4\ \text{J}$$

$$(2535\ \text{J/°C})\ T_{final} = 7.330 \times 10^4\ \text{J}$$

Despejando, vemos que $T_{final} = 29$ °C. El hierro ciertamente se enfrió ($\Delta T_{hierro} = -396$ °C) y el agua se calentó ($\Delta T_{agua} = 4$ °C) a la mista temperatura final (T_{final}), que está entre los dos valores iniciales.

$\Delta T_{hierro} = 29\ \text{°C} - 425\ \text{°C} = -396\ \text{°C}$
$\Delta T_{agua} = 29\ \text{°C} - 25\ \text{°C} = 4\ \text{°C}$

Un comentario final: no se confunda por el hecho de que la transferencia de la misma cantidad de energía dio dos valores distintos de ΔT; esto se debe a que las capacidades caloríficas específicas y las masas del hierro y del agua son muy diferentes.

Práctica de resolución de problemas 6.2

Un trozo de hierro de 400. g se calienta en una flama y luego se sumerge en 1000. g de agua en un vaso. La temperatura inicial del agua era de 20.0 °C, y tanto el hierro como el agua están a 32.8 °C al final del experimento. ¿Qué temperatura tenía originalmente la barra de hierro caliente? (Suponga que no hay más transferencias de energía que entre el agua y el hierro.)

6.4 TRANSFERENCIAS DE ENERGÍA Y CAMBIOS DE ESTADO

Hasta ahora hemos descrito transferencias de energía entre muestras de materia como resultado de diferencias de temperatura. Sin embargo, los cambios físicos o químicos también van acompañados por transferencias de energía, *aunque no haya cambio de temperatura.*

El problema de desafío conceptual PC-6.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

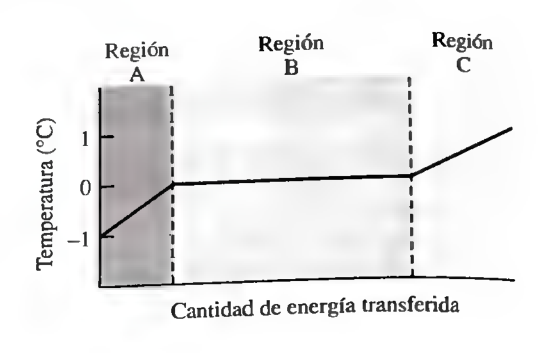


Figura 6.7 Gráfica de calentamiento. Cuando una muestra de hielo se calienta a un ritmo constante, la temperatura no siempre aumenta a un ritmo constante. En la región A de la gráfica el hielo se está calentando de −1 °C a 0 °C; en la región B, el hielo se está derritiendo y la temperatura se mantiene constante a 0 °C hasta que todo el hielo se convierte en líquido; en la región C, el agua líquida se está calentando de 0 °C a 1 °C.

Los cambios de estado (entre sólido y líquido, líquido y gas o sólido y gas) ocurren sin que cambie la temperatura. Es por esto que los puntos de fusión y los puntos de ebullición se pueden medir con relativa facilidad: la temperatura se mantiene constante hasta que desaparece totalmente una de las fases.

Fundir significa derretir. Si fluye demasiada corriente, un fusible eléctrico se funde (derrite) y así interrumpe la corriente eléctrica que de otro modo podría causar un incendio.

Por ejemplo, consideremos lo que sucede cuando calentamos hielo de forma lenta y constante desde −1 °C hasta +1 °C. En la figura 6.7 se muestra una gráfica de temperatura en función de la cantidad de energía transferida. Cuando la temperatura llega a 0 °C, permanece constante en tanto el hielo sólido se está transformando en agua líquida, pero la muestra sigue recibiendo calor. Mientras el hielo se funde, se le debe proporcionar continuamente energía térmica porque la energía potencial de las moléculas del agua es mayor en el agua líquida que en el hielo sólido. La fusión de un sólido es un ejemplo de **cambio de estado** o **cambio de fase,** un proceso físico en el que un estado de la materia se transforma en otro. Durante un cambio de estado, la temperatura se mantiene constante, pero se debe transferir continuamente energía porque las partículas que constituyen la muestra tienen diferentes cantidades de energía potencial antes y después del cambio.

La cantidad de energía térmica que se debe transferir para fundir un sólido se denomina **calor de fusión.** En el caso del hielo, éste es de 333 J/g a 0 °C, que es la misma cantidad de energía que se necesitaría para elevar la temperatura de un bloque de hierro de 1.00 g de 0 °C a 738 °C. Como se muestra en la figura 6.8, 333 J sólo convierten el gramo de hielo en agua líquida a 0 °C, pero pueden calentar 1.00 g de hierro al rojo vivo.

La cantidad de energía que se debe transferir para convertir un líquido en vapor se llama **calor de vaporización.** En el caso del agua, este calor es de 2260 J/g a 100 °C. Este valor es mucho mayor que el calor de fusión: los mismos 333 J que derritieron 1.00 g de hielo sólo harán hervir 0.147 g de agua a 100 °C.

$$333 \text{ J} \times \frac{1.00 \text{ g de agua vaporizada}}{2260 \text{ J}} = 0.147 \text{ g de agua líquida vaporizada}$$

Ejercicio 6.5 Gráfica de calentamiento

Suponga que una muestra de 1.0 g de hielo a −5 °C se calienta a un ritmo uniforme hasta que la temperatura es de 105 °C. Dibuje una gráfica como la de la figura 6.7 para mostrar cómo varía la temperatura con la energía transferida. Dibuje su gráfica aproximadamente en la escala correcta.

Ejercicio 6.6 Cambios de estado

Suponga que tiene una taza de hielo (237 g) a 0.0 °C. ¿Qué tanto calentamiento se requiere para fundir el hielo, calentar el agua resultante a 100.0 °C y luego hervir el agua para convertirla en vapor a 100.0 °C?

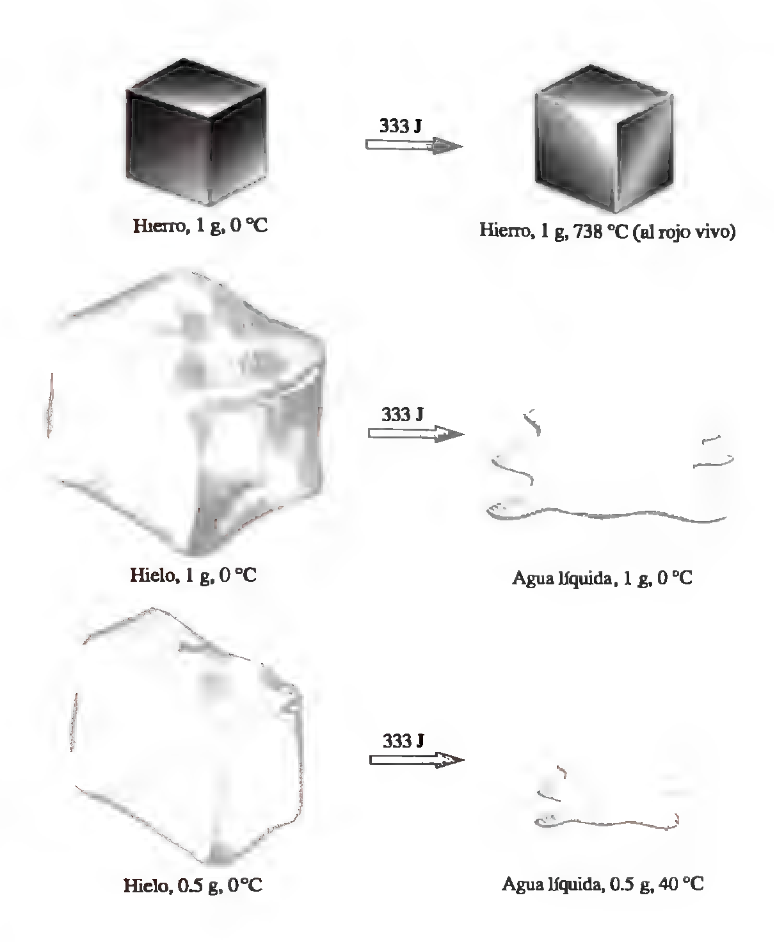


Figura 6.8 Calentamiento, temperatura y cambios de fase. El calentamiento de una sustancia puede causar un cambio de temperatura, un cambio de fase o ambas cosas. Aquí se han transferido 333 J de energía a cada una de tres muestras: un bloque de hierro de 1 g que está a 0 °C; un bloque de 1 g de hielo a 0 °C; y un bloque de 0.5 g de hielo a 0 °C. El bloque de hierro se pone al rojo vivo; su temperatura aumenta a 738 °C. El bloque de 1 g de hielo se derrite para dar 1 g de agua líquida a 0 °C. El bloque de 0.5 g de hielo se derrite, y hay suficiente energía para calentar el agua líquida a 40 °C.

Termodinámica y cambios de estado

Para hacer más precisa en términos termodinámicos nuestra explicación de los cambios de fase y otros procesos, definiremos dos regiones: el sistema y su entorno. *La región que nos interesa primordialmente* se designa como el **sistema.** El sistema podría ser los átomos, moléculas o iones de una sustancia que interviene en un cambio de estado, o de una o más sustancias que participan en una reacción. *Todo lo que puede intercambiar energía con el sistema* se denomina **entorno.** Un sistema podría estar delineado por una frontera física real, como la superficie de un matraz o la membrana de una célula del cuerpo. O bien, la frontera podría ser puramente imaginaria. Por ejemplo, podríamos estudiar el Sistema Solar dentro de su entorno, el resto de la galaxia.

Como ejemplo de sistema y su entorno, consideremos el hielo seco (dióxido de carbono), que sufre un cambio de estado de sólido a gas, en un proceso llamado **sublimación,** a −78 °C y presión atmosférica normal.

$$CO_2(\text{sólido}, -78\ °C) \longrightarrow CO_2(\text{gas}, -78\ °C)$$

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Captura de la energía del Sol

En el desierto de Mojave cerca de Daggett, California, se inauguró el 5 de junio de 1996 una nueva planta de energía solar que costó 39 millones de dólares. La planta, llamada Solar Two, cuenta con la tecnología más moderna para convertir la luz solar en electricidad. Consiste en 1926 espejos que rodean una torre de casi 100 m de altura. Cada espejo se puede ajustar con dos motores eléctricos de modo que refleje la luz solar hacia la parte superior de la torre. Ahí, un conjunto de tuberías recubiertas con una pintura especial que absorbe energía, capta la energía solar. La parte superior de la torre brilla a causa de la luz solar concentrada, que la calienta a casi 600 °C.

Una mezcla de nitrato de sodio y nitrato de potasio fundidos circula por las tuberías, y se calienta a 565 °C. Se usan más de 1.3 millones de kilogramos de sales fundidas. Una vez calentada, la mezcla de sales se almacena en tanques aislados especiales. Esto permite recolectar la energía solar y almacenarla para usarla durante la noche, cuando la demanda de electricidad es alta. Las sales fundidas calientes se utilizan para hervir agua, la cual se hace pasar por generadores de vapor, similares a los que emplean las plantas termoeléctricas que queman carbón.

Solar Two puede generar 10 megawatts de electricidad, suficiente para una ciudad de 10,000 hogares. La planta se construyó en el mismo sitio que Solar One, un generador experimental anterior que usaba la energía del sol directamente para hervir agua, generar vapor y con éste electricidad. Al aprovechar la gran capacidad calorífica de los 1.3×10^6 kg de mezcla de sales fundidas, Solar Two puede almacenar energía solar para usarla cuando es mayor la demanda ; por ello, es mucho más atractiva como forma de convertir la energía solar para uso humano.

Recolección de energía solar. La torre central de Solar Two está rodeada por 1926 espejos ajustables que reflejan la luz solar hacia ella, a casi 100 m sobre el suelo. *(Randy Montoya, Sandia National Laboratories)*

Figura 6.9 Cambio de fase en un sistema de volumen constante. Hay una transferencia de energía térmica hacia el CO_2 sólido que está en el matraz sellado a -78 °C, pero no hay conexión mecánica entre el sistema y su entorno, así que no se transfiere energía por trabajar. Por tanto, q_v = energía térmica transferida a volumen constante = ΔE. La presión en el recipiente aumenta a medida que el sólido se convierte en gas; si el recipiente no es fuerte, podría hacerse añicos. *(C. D. Winters)*

En las figuras 6.9 y 6.10, una muestra de CO_2 (tanto sólido como vapor) es el sistema, e interactúa con su entorno: el matraz o la bolsa de plástico, la mesa sobre la que descansan, el aire circundante y, en un caso, un libro.

Supongamos que nuestro sistema y su entorno inmediato están a -78 °C, la temperatura de sublimación del CO_2 sólido. Las moléculas de CO_2 están mucho más separadas en la fase gaseosa que en la sólida. Así como la energía potencial de una pelota es mayor cuando está más arriba de la Tierra, que la atrae, la energía potencial de una molécula de CO_2 es mayor cuando está más lejos de otra molécula de CO_2, que la atrae. Puesto que es preciso efectuar trabajo para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de CO_2, la energía interna de un mol de CO_2 gaseoso a -78 °C es mayor que la energía interna de un mol de CO_2 sólido. A medida que el CO_2 se sublima, el entorno debe proporcionarle energía para incrementar la energía del sistema. Qué tanta energía adicional se suministre depende de si el CO_2 está en un recipiente rígido o en uno flexible.

Supongamos que el $CO_2(s)$ y el $CO_2(g)$ están dentro de un *recipiente rígido* de modo que el volumen total no puede cambiar (Figura 6.9). La energía necesaria para que una molécula escape del sólido al gas puede ser proporcionada por las moléculas vecinas, que al hacerlo vibrarán un poco menos alrededor de sus posiciones en la red cristalina. A medida que más y más moléculas escapen de la red, el movimiento de las moléculas en estado sólido restantes irá disminuyendo, por lo que la temperatura bajará. Por otra parte, los átomos y moléculas del entorno (el recipiente rígido)

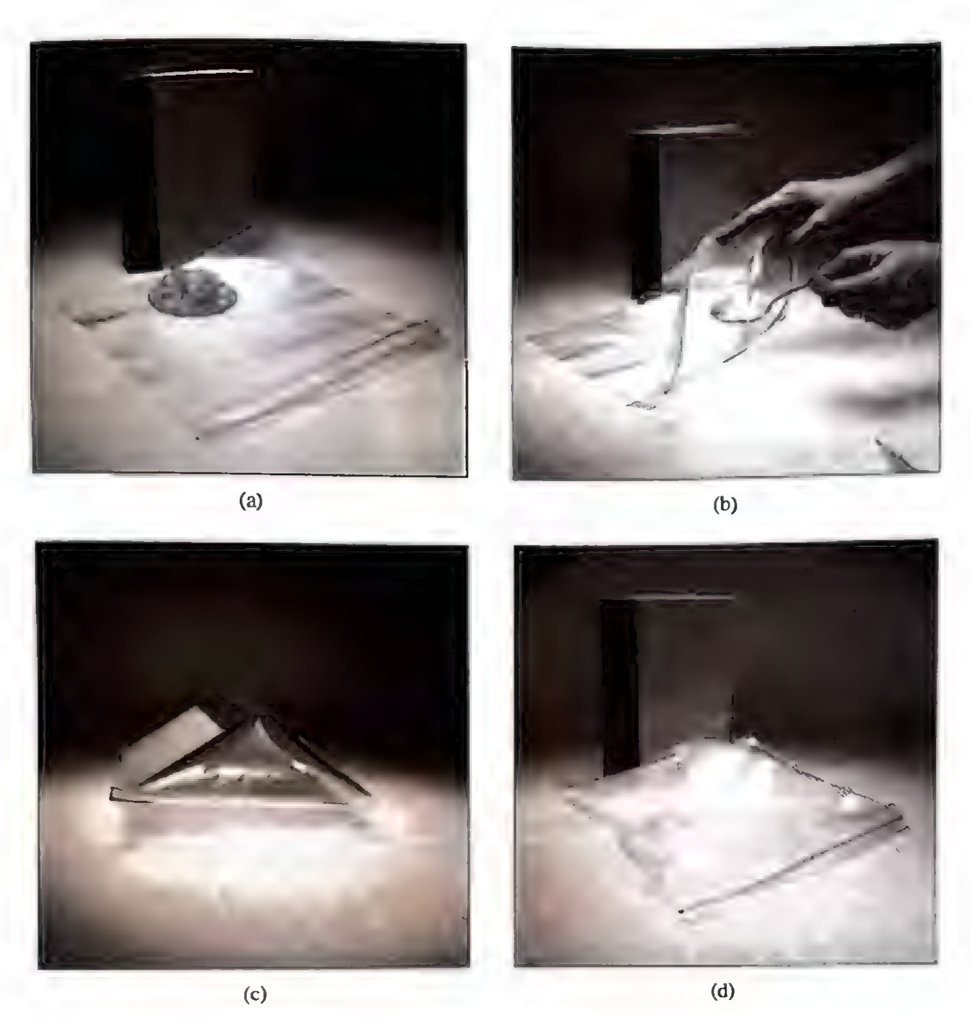


Figura 6.10 Cambio de fase en un sistema de presión constante. (a) Trozos de hielo seco y una bolsa de plástico vacía. (b) Hielo seco triturado se coloca dentro la bolsa de plástico. (c) La bolsa se ha sellado. El hielo seco se ha sublimado, convirtiendo $CO_2(s)$ a -78 °C en $CO_2(g)$ a -78 °C. El gas ha realizado trabajo al levantar un libro que se colocó sobre la bolsa. (d) Un experimento similar pero sin el libro. En este caso, el CO_2 en expansión hizo a un lado el aire que antes ocupaba el espacio que ahora ocupa la bolsa parcialmente inflada. Empujar la atmósfera requiere trabajo lo mismo que empujar un libro. Cualquier reacción a presión constante cuyos productos ocupen un mayor volumen que los reactivos siempre deberá efectuar trabajo. La transferencia de energía al calentar el sistema en condiciones de presión constante, q_p, se identifica como el cambio de entalpía, ΔH. *(C. D. Winters)*

están en contacto con las moléculas de CO_2 del sólido, y puede haber transferencia de energía. Tan pronto como la temperatura del CO_2 sólido baja un poco por debajo de la temperatura del entorno, hay una transferencia neta de energía hacia el CO_2, y la temperatura del $CO_2(s)$ sube otra vez a -78 °C. Para que la temperatura no baje de -78 °C, la transferencia de energía desde el entorno debe compensar exactamente la energía que se requiere para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de CO_2 a medida que el CO_2 sólido se sublima.

Lo que acabamos de describir es una transferencia de energía del entorno al sistema mientras ocurre el proceso $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$. En semejante proceso, la energía

térmica transferida desde el entorno mantiene la temperatura constante. Cuando es preciso transferir energía *hacia* un sistema para mantener una temperatura constante mientras ocurre un proceso, se dice que el proceso es **endotérmico.** Un proceso endotérmico con el que todos estamos familiarizados es la evaporación del sudor. Cuando el agua que está sobre la piel se vaporiza, es preciso transferirle energía desde el entorno, es decir, desde la piel y la carne; es así como nos enfriamos. Lo contrario de un proceso endotérmico ocurre cuando se transfiere energía *desde* un sistema, en un proceso **exotérmico.** La conversión de CO_2 gaseoso en CO_2 sólido es exotérmica; se transfiere energía *desde* la muestra de CO_2 hacia el entorno cuando una parte del $CO_2(g)$ se condensa para formar un sólido. En síntesis,

Por lo regular el entorno contiene mucho más materia que el sistema y por tanto tiene una capacidad calorífica mucho mayor. Por consiguiente, el cambio de temperatura del entorno a menudo es tan pequeño que no puede medirse.

Cambio de fase	Dirección de la transferencia de energía	Signo de $q_{sistema}$	Tipo de cambio
$CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$	Entorno → sistema	Positivo	*Endo*térmico
$CO_2(g) \rightarrow CO_2(s)$	Sistema → entorno	Negativo	*Exo*térmico

Cuando el proceso endotérmico $CO_2(s) \rightarrow CO_2(g)$ ocurre dentro de un recipiente rígido, el volumen permanece constante, y el único intercambio de energía es la energía térmica que se transfiere hacia el sistema. Entonces, por la conservación de la energía, la ***energía térmica transferida a volumen constante, q_v, debe ser igual al cambio en la energía interna del sistema, ΔE.***

$$\Delta E = q_v$$

Si el proceso ocurre en un recipiente flexible, la situación es más complicada. La figura 6.10c muestra que cuando el $CO_2(s)$ se vaporiza en un recipiente flexible, puede levantar un libro contra la fuerza de la gravedad, lo cual es un ejemplo de trabajo. (Se efectúa trabajo siempre que se hace que algo se mueva en contra de una fuerza que se opone al movimiento. En este caso el gas tiene que trabajar contra la fuerza de la gravedad para levantar el libro.) Ahora hay dos transferencias de energía: una transferencia de energía térmica hacia el CO_2 sólido y una transferencia de energía hacia afuera del CO_2 porque efectúa trabajo. Esto se cumple en general para cualquier proceso en el que el volumen no es constante: hay transferencias de energía tanto por calor como por trabajo. Lo anterior se representa esquemáticamente en la figura 6.11. En ella, la transferencia de energía térmica hacia el sistema se representa con q, y la transferencia de calor hacia afuera, con $-q$; la transferencia de energía por trabajo hacia el sistema se representa con w, y la transferencia de trabajo hacia afuera, con $-w$. En el caso de la sublimación de CO_2 (Figura 6.10), w es negativo

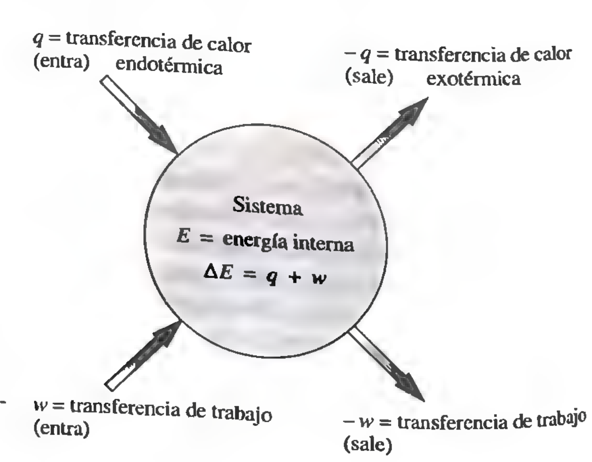


Figura 6.11 Sistema y entorno. Diagrama esquemático que muestra transferencias de energía entre un sistema termodinámico y su entorno.

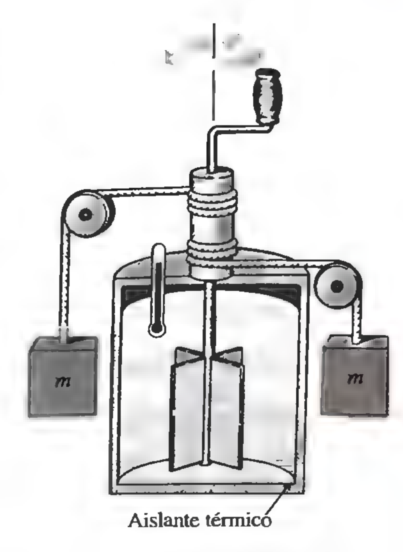
Retrato de un científico • *James Prescott Joule (1818–1889)*

James P. Joule. *(University of Cincinnati)*

La persona que estableció que el calentar y trabajar eran procesos por los cuales se transfería energía de una muestra de materia a otra fue James Joule. Nacido en el seno de una acaudalada familia cervecera de Salford, Inglaterra, en 1818, Joule recibió cierta capacitación formal en matemáticas de John Dalton, pero la mayor parte de su educación la obtuvo a través de sus propios estudios, sin maestro.

Entre 1837 y 1847, Joule experimentó con calentamiento, reacciones químicas, dispositivos mecánicos y otras formas de transferencia de energía. Sus experimentos fueron importantes para establecer la ley de conservación de la energía. Además, demostraron la falsedad de la "teoría del calórico". Ésta sugería la idea de que el calor es una especie de fluido que se desplaza de un lugar a otro del mismo modo que el agua fluye de una botella. Los científicos de la época de Joule decían que cuando un vaso con agua se calentaba en un mechero Bunsen había un flujo de "fluido calórico" de la flama hacia el agua. Sin embargo, en los casos en los que además de calentamiento había trabajo (por ejemplo, cuando se levanta un libro por la expansión de dióxido de carbono gaseoso) la cantidad de fluido calórico al parecer cambiaba. Esto era difícil de explicar con la teoría del calórico, porque la cantidad de agua que se mueve de un lugar a otro no cambia, y se suponía que el "fluido calórico" se comportaba igual que cualquier otro fluido.

Joule diseñó un aparato en el que podía medir cuidadosamente la cantidad de energía mecánica aportada a una muestra de agua aislada térmicamente. Se dejaba que unos pesos cayeran por influencia de la gravedad, y su caída hacía girar unas aspas en el agua. La fricción de la paleta contra el agua elevaba su temperatura. Joule pudo demostrar que la cantidad de calentamiento del agua era directamente proporcional a la reducción en la energía potencial de los pesos cuando pasaban de una posición más alta a una más baja. El equivalente moderno del resultado experimental de Joule es que 4.184 J de energía mecánica puede elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. La misma cantidad de calentamiento puede elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. Esto se conoce como equivalente mecánico del calor y fue un importante avance en nuestro entendimiento de la termodinámica.



Aparato de Joule para determinar el equivalente mecánico del calor.

porque se transfiere energía hacia afuera del sistema para levantar el libro. El cambio de energía en un sistema así es

$$\Delta E = q_p + w$$

donde q_p es la transferencia de energía térmica a presión constante. La energía del sistema cambia en la cantidad de energía transferida por calentamiento y en la cantidad de energía transferida al trabajar. Éste es otro enunciado de la primera ley de la termodinámica. Se puede transferir energía trabajando o calentando, pero no se puede perder energía, ni se puede obtener calentamiento o trabajo de la nada. *Toda la energía transferida entre un sistema y su entorno debe contabilizarse como calentamiento y trabajo, y la cantidad total de energía no cambia.*

Incluso si el libro no hubiera estado encima de la bolsa de plástico en la figura 6.10c, el gas en expansión habría efectuado trabajo. Siempre que un gas se expande contra la atmósfera tiene que empujar a esta última. En lugar de levantar un libro, el gas en expansión levanta una parte de la atmósfera. En la sublimación de CO_2 a presión constante, la transferencia de energía térmica desde el entorno tiene dos efectos:

(1) vence las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas en el estado sólido a −78 °C, y (2) efectúa trabajo sobre la atmósfera a medida que el gas se expande. La energía que permite al sistema efectuar trabajo sobre su entorno tiene que venir de algún lado: proviene de la transferencia de energía térmica, q, al sistema desde su entorno. El sistema simplemente convierte una parte de esa energía térmica en trabajo.

Los sistemas que convierten calor en trabajo se denominan máquinas térmicas: un ejemplo es el motor de un automóvil, que convierte calor de la combustión de la gasolina en trabajo para mover el automóvil hacia adelante.

En las plantas y animales, igual que en los laboratorios, las reacciones por lo regular ocurren en contacto con la atmósfera, es decir, a presión atmosférica constante; no ocurren en recipientes cerrados (a volumen constante). Por ello, normalmente manejamos procesos a presión constante, y es útil definir *la cantidad de energía térmica transferida hacia un sistema a presión constante*, q_p, como el **cambio de entalpía** del sistema. El cambio de entalpía se denota por ΔH, que como siempre representa $H_{final} - H_{inicial}$. Así pues,

$$\Delta H = q_p = \text{cantidad de energía térmica transferida hacia un sistema a presión constante}$$

Puesto que el cambio de entalpía es igual a la cantidad de energía térmica transferida a presión constante, y dado que la mayor parte de las reacciones químicas se efectúan a la presión atmosférica (constante), es común llamar a dicho cambio *calor de ese proceso*. Por ejemplo, el cambio de entalpía de la sublimación también se denomina calor de sublimación.

Puesto que $\Delta E = q_p + w$ a presión constante, y $q_p = \Delta H$, entonces para un proceso a presión constante $\Delta E = \Delta H + w$. ΔH da cuenta de toda la energía transferida excepto la cantidad que realiza el trabajo de empujar la atmósfera, la cual suele ser relativamente pequeña. Esto es, ΔH está relacionado íntimamente con el cambio en la energía interna del sistema, pero tiene una magnitud un poco distinta.

Ecuaciones termoquímicas

Ya mencionamos que la evaporación del agua nos enfría cuando el sudor se evapora de la piel. Una pequeña extensión de las ecuaciones químicas típicas que escribimos en capítulos anteriores nos permite describir este proceso endotérmico de manera concisa. Escribimos lo que se conoce como **ecuación termoquímica.** Ésta es *una ecuación química balanceada junto con el valor correspondiente del cambio de entalpía.* Para la evaporación del agua, se puede escribir la siguiente ecuación termoquímica:

$$H_2O(\ell) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = +44.0 \text{ kJ}$$

En 1982 La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada escogió una presión de 1 bar como estándar para tabular la información de ecuaciones termoquímicas. Esta presión es muy cercana a la atmósfera estándar: 1 bar = 0.98692 atm = 1 $kg/m \cdot s^2$. (Las unidades de presión se estudian más a fondo en la sección 14.1.)

Puesto que el valor del cambio de entalpía depende de la presión a la que se lleva a cabo el proceso, todos los cambios de entalpía se informan a la misma presión estándar. El valor del cambio de entalpía también varía ligeramente con la temperatura. Para las ecuaciones termoquímicas de este libro, puede suponerse que la temperatura es de 25 °C, a menos que se especifique alguna otra temperatura. El símbolo ΔH° (que se pronuncia "delta hache cero"), representa el **cambio de entalpía estándar,** que se define como el *cambio de entalpía a la presión estándar de 1 bar y una temperatura específica.* El bar es una unidad de presión que es muy cercana a la presión de la atmósfera terrestre en el nivel del mar; tal vez haya oído que se usa el bar en un informe meteorológico.

La ecuación termoquímica anterior indica que cuando *un mol* de agua líquida (a 25 °C y 1 bar) se evapora para formar *un mol* de vapor de agua (a 25 °C y 1 bar), es preciso transferir 44.0 kJ de energía del entorno al sistema para mantener la temperatura en 25 °C. El tamaño del cambio de entalpía depende de la magnitud del proceso (en este caso evaporación) que ocurre. Si se evapora más sudor, la piel se enfría más. Si 2 mol de $H_2O(\ell)$ se convierten en 2 mol de $H_2O(g)$, se transferirán 88 kJ de energía, y si 0.5 mol de $H_2O(\ell)$ se convierten en 0.5 mol de $H_2O(g)$, sólo se requerirán 22 kJ. El valor numérico de ΔH° corresponde a la reacción tal como está escrita, con los coeficientes indicando moles de cada reactivo y moles de cada producto. Si la ecuación se hubiera escrito así:

$$2\,H_2O(\ell) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = +88.0 \text{ kJ}$$

entonces el proceso correspondería a la evaporación de 2 mol de $H_2O(\ell)$ para formar 2 mol de $H_2O(g)$, a 25 °C y 1 bar. El cambio de entalpía en este caso es el doble del que ocurre cuando hay un coeficiente de 1 en cada lado de la ecuación.

Ejercicio 6.7 Interpretación de ecuaciones termoquímicas

¿Qué parte de la ecuación termoquímica para la vaporización del agua indica que se transfiere energía del entorno al sistema cuando ocurre el proceso de evaporación?

Considere ahora la condensación del vapor de agua para formar agua líquida. Si se requieren 44.0 kJ de energía para realizar el trabajo de separar las moléculas de agua de 1 mol del líquido al vaporizarse, se liberará la misma cantidad de energía cuando las moléculas se junten al condensarse el vapor para formar líquido.

$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = -44.0 \text{ kJ}$$

Esta ecuación termoquímica indica que 44.0 kJ de energía se transfieren *al* entorno *desde* el sistema cuando 1 mol de vapor de agua se condensa a líquido a 25 °C y 1 bar.

La idea aquí es similar al ejemplo que se dio antes de agua que cae por una catarata. La disminución en la energía potencial del agua cuando cae de la parte alta a la parte baja de la catarata es exactamente igual al incremento en la energía potencial que se requeriría para llevar la misma cantidad de agua de la parte baja de la catarata a la parte alta. Los signos son opuestos porque en un caso se transfiere energía potencial *del* agua y en el otro se transfiere *al* agua.

Ejercicio 6.8 Ecuaciones termoquímicas

¿Por qué es indispensable especificar el estado de cada reactivo y cada producto en una ecuación termoquímica?

En la tabla 6.2 se muestran varias ideas muy útiles que aplican en termodinámica.

TABLA 6.2 Características de las ecuaciones termoquímicas

Signo de $\Delta H°$	Cuando hay una transferencia de energía a presión constante de un sistema a su entorno, $\Delta H°$ tiene un valor negativo (proceso exotérmico). En cambio, cuando se transfiere energía al sistema desde el entorno, $\Delta H°$ tiene un valor positivo (proceso endotérmico).
Procesos opuestos	En el caso de cambios que son uno el inverso del otro, los valores de $\Delta H°$ son numéricamente iguales, pero sus signos son opuestos. Así, para la evaporación de 1 mol de agua $\Delta H° = +44.0$ kJ, mientras que para la condensación de 1 mol de agua $\Delta H° = -44.0$ kJ.
Cantidad de material	El cambio de energía o entalpía es directamente proporcional a la cantidad de material que sufre un cambio. Si 2 mol de agua se evaporan, se requerirá la transferencia del doble de energía, 88.0 kJ.
La ecuación balanceada representa moles	El valor de $\Delta H°$ siempre está asociado a una ecuación balanceada cuyos coeficientes se leen como moles, de modo que la ecuación muestra la cantidad en macroescala de material al que aplica el valor de $\Delta H°$. Esto permite calcular transferencias de energía para cualquier cantidad de sustancia.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.3 Cambios de estado y $\Delta H°$

Calcule la energía que se transfiere al entorno cuando el vapor de agua del aire se condensa para producir lluvia durante una tormenta. Suponga que cae una pulgada de lluvia sobre una milla cuadrada de suelo, o sea que caen 6.6×10^{10} cm^3 o 6.6×10^{10} g de agua (suponiendo una densidad de 1.0 g/cm^3)

Respuesta 1.6×10^{11} kJ

Explicación La entalpía de condensación estándar de 1 mol de agua a 25 °C es de −44.0 kJ. Por tanto, primero calculamos cuántos moles de agua se condensaron.

$$\text{Cantidad de agua cond.} = 6.6 \times 10^{10} \text{ g de agua} \times \frac{1 \text{ mol}}{18.0 \text{ g}} = 3.66 \times 10^9 \text{ mol de agua}$$

Luego, calculamos la cantidad de energía transferida a partir del hecho de que se transfieren 44.0 kJ por cada mol de agua.

$$\text{Cantidad de energía transferida} = 3.66 \times 10^9 \text{ mol de agua} \times \frac{-44.0 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}$$
$$= -1.6 \times 10^{11} \text{ kJ}$$

El signo negativo indica que se transfiere energía del agua al aire circundante.

La explosión de 1000 toneladas de dinamita equivale a 4.2×10^9 kJ, así que ¡la energía transferida por nuestra tormenta hipotética es similar a la que se libera cuando explotan 38,000 toneladas de dinamita! Se puede almacenar una buena cantidad de energía en el vapor de agua, y ésta es una de las razones por las que las tormentas causan tantos daños.

Al igual que en todos los ejemplos de este capítulo, en éste se supone que la temperatura del sistema se mantiene constante, de modo que toda la energía asociada al cambio de fase se transfiere al entorno o se toma de él.

Práctica de resolución de problemas 6.3

El cambio de entalpía para la sublimación de 1 mol de yodo sólido a 25 °C y 1 bar es de 62.4 kJ.

$$I_2(s) \longrightarrow I_2(g) \qquad \Delta H° = +62.4 \text{ kJ}$$

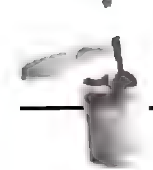
(a) ¿Qué cantidad de energía debe transferirse para vaporizar 10.0 g de yodo sólido?
(b) Si 3.45 g de vapor de yodo se condensan a yodo sólido, ¿qué cantidad de energía se transfiere? ¿Este proceso es exotérmico o endotérmico?

Figura 6.12 Calentador de manos portátil. Al abrirse el paquete externo, que está bien sellado, el hierro queda expuesto al aire y la reacción de oxidación calienta su entorno. El aumento en la temperatura es suficiente para mantener los dedos de las manos o los pies calientitos cuando hace frío. *(C. D. Winters)*

6.5 CAMBIOS DE ENTALPÍA EN REACCIONES QUÍMICAS

Al igual que los cambios de fase, las reacciones químicas pueden ser exotérmicas o endotérmicas, pero las reacciones por lo regular implican transferencias de energía mucho más grandes que los cambios de fase. De hecho, un cambio de temperatura es una señal de que ha ocurrido una reacción química. La siguiente Práctica química se refiere a la reacción exotérmica entre el hierro y el oxígeno del aire, y la misma reacción se usa en los paquetes para calentar las manos como el que se muestra en la figura 6.12. *Las grandes transferencias de energía que ocurren durante las reacciones químicas son el resultado de la ruptura y formación de enlaces químicos cuando los reactivos se convierten en productos.* Estas transferencias de energía tienen importantes aplicaciones en los sistemas vivos, en los procesos industriales, en la calefacción o enfriamiento de las casas y en muchas otras situaciones.

Durante un cambio de fase, hay transferencia de energía porque los átomos, iones o moléculas que sienten atracción mutua se separan o se juntan. La separación



PRÁCTICA QUÍMICA

Corrosión y calentamiento

Las reacciones químicas pueden calentar su entorno, y un sencillo experimento demuestra esto de forma convincente. Para efectuarlo necesitará un poco de lana de acero (sin jabón), $\frac{1}{4}$ de taza de vinagre, un termómetro de cocina o para intemperie y un frasco grande con tapa. (El termómetro debe caber dentro del frasco.)

Sumerja la lana de acero en vinagre durante varios minutos. Mientras lo hace, coloque el termómetro en el frasco, cierre la tapa y déjelo reposar varios minutos. Lea la temperatura.

Exprima la lana de acero para quitarle el exceso de vinagre, enrolle el bulbo del termómetro en la lana de acero, y colóquelos ambos en el frasco. Cierre la tapa. Después de unos 5 min, lea la temperatura otra vez. ¿Qué sucedió?

Repita el experimento con otro trozo de lana de acero, pero enjuágelo con agua en lugar de vinagre. Trate con un tercer trozo que no se haya mojado. Deje que cada trozo de lana repose en aire durante unas cuantas horas o un día, y obsérvelos con detenimiento. ¿Observa algún cambio en el metal? Sugiera una explicación de sus observaciones de cambios de temperatura y aspecto de la lana de acero.

(C.D. Winters)

de tales partículas en nanoescala por lo regular incrementa su energía potencial, por lo que casi siempre es preciso transferir energía desde el entorno. Juntar las partículas en nanoescala suele tener el efecto opuesto: su energía potencial baja y esa diferencia de energía se transfiere del sistema de partículas a su entorno.

Durante una reacción química, la situación tiene cierta relación, pero es diferente, porque se crean o descomponen compuestos químicos. Son átomos los que se separan o juntan. Los átomos se atraen unos a otros mediante enlaces químicos, que implican fuerzas de atracción considerables. Cuando se rompen enlaces químicos existentes y se forman otros nuevos, las diferencias de energía suelen ser mucho más grandes que en los cambios de fase. Puesto que los átomos son los mismos antes y después de una reacción química, pero sus conexiones han cambiado, *es útil y conveniente definir el sistema para una reacción química como todos los átomos de los reactivos (y por supuesto de los productos) de la reacción.*

Por ejemplo, considere la reacción entre hidrógeno gaseoso y cloro gaseoso para formar cloruro de hidrógeno gaseoso.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$$

Para que esta reacción ocurra, es necesario separar los dos átomos de hidrógeno de una molécula de H_2 y separar los dos átomos de cloro de una molécula de Cl_2, para que los átomos se puedan combinar de otra manera, en dos moléculas de HCl. La forma más sencilla de imaginar estas separaciones y combinaciones de átomos es separar todos los átomos de las moléculas de los reactivos y luego recombinarlos para formar moléculas de productos. Esto se presenta en forma diagramática para la reacción entre el hi-

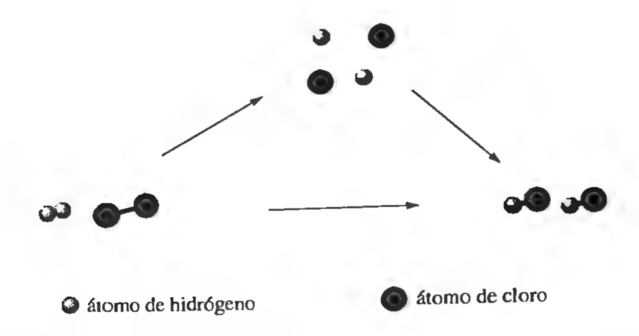


Figura 6.13 **Reacomodo de átomos en una reacción química.** Realización de una reacción separando todos los átomos de las moléculas de los reactivos y volviéndolos a combinar para formar moléculas del producto. En el camino de arriba una molécula de H_2 y una de Cl_2 se descomponen en dos átomos de H y dos átomos de Cl. Estos átomos se reacomodan en dos moléculas de HCl. En el camino inferior la molécula de H_2 y la de Cl_2 se transforman directamente en dos moléculas de HCl.

drógeno y el cloro en la figura 6.13. En el camino superior el primer paso es romper todos los enlaces de las moléculas de los reactivos H_2 y Cl_2. El segundo paso es formar los enlaces de las dos moléculas del producto HCl.

La reacción del hidrógeno y el cloro en realidad se lleva a cabo en una serie complicada de pasos. Sin embargo, el cambio de entalpía para una reacción es como el cambio de altura cuando se sube a una montaña. Sea cual sea la ruta que se siga hacia la cima (cuáles átomos se separen o combinen primero), la diferencia de altura entre la cima y el punto de partida (la diferencia de entalpía entre los productos y los reactivos) es la misma. Esto implica que podemos concentrarnos en los productos y los reactivos sin preocuparnos por qué pasa exactamente entre esos puntos.

Ejercicio 6.9 Caminos de reacción y cambio de entalpía

Suponga que el cambio de entalpía fuera diferente dependiendo del camino que una reacción siguiera de los reactivos a los productos. Por ejemplo, suponga que se liberan 190 kJ cuando un mol de hidrógeno gaseoso y un mol de cloro gaseoso se combinan para formar dos moles de cloruro de hidrógeno (el camino inferior en la figura 6.13), pero que sólo se liberan 185 kJ cuando las mismas moléculas de reactivos se descomponen en átomos y los átomos se recombinan para formar cloruro de hidrógeno (el camino superior en la figura 6.13). ¿Violaría esto la primera ley de la termodinámica? Explique por qué sí o por qué no.

Energías de enlace

Las energías de enlace de la tabla 6.3 son para *reacciones en fase* gaseoso. Si intervienen líquidos o sólidos hay transferencias de energía adicionales para los cambios de fase necesarios para convertir los líquidos o sólidos en gases. Por esta razón restringiremos nuestro uso de las energías de enlace a reacciones en la fase gaseosa.

Para separar átomos que están enlazados se requiere transferir energía hacia el sistema, porque debe efectuarse un trabajo contra la fuerza que mantiene unidos a los átomos. *El cambio de entalpía cuando dos átomos enlazados en una molécula en fase gaseosa se separan por completo* se denomina **energía de enlace** o, más correctamente, **entalpía de enlace.** (Los dos términos a menudo se emplean indistintamente.) La energía de enlace suele expresarse por mol de enlaces. Por ejemplo, la energía de enlace de una molécula de Cl_2 es de 243 kJ/mol, así que podemos escribir

$$Cl_2(g) \longrightarrow 2\ Cl(g) \qquad \Delta H^\circ = 243\ kJ$$

TABLA 6.3 Energías de enlace promedio (en kJ/mol)

Enlaces sencillos											
	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	297	368	431	339	318	293	569	463	389	414	436
C	238	276	330	259	264	289	439	351	293	347	
N	—	243?	201	—	209	—	272	201	159		
O	201	—	205	—	351	368	184	138			
F	—	197	255	285	490	540	159				
Si	213	289	360	226	213	176					
P	213	272	331	230	213						
S	—	213	251	213							
Cl	209	218	243								
Br	180	192									
I	151										

Enlaces múltiples

N=N	418	C=C	611
N≡N	946	C≡C	837
C=N	615	C=O (en CO_2, O=C=O)	803
C≡N	891	C=O (como en H_2C=O)	745
O=O (en O_2)	498	C≡O	1075

Las energías de enlace siempre son positivas porque siempre hay una transferencia de energía hacia el sistema (en este caso, el mol de moléculas de Cl_2) para aumentar la energía potencial de los átomos que se están separando. La *ruptura de enlaces* siempre es *endotérmica*. Recíprocamente, cuando se juntan átomos para formar un enlace, siempre se transfiere energía al entorno, porque la energía potencial de los átomos es más baja cuando están enlazados que cuando están separados. La *formación de enlaces* entre átomos separados siempre es *exotérmica*.

Las energías de enlace nos permiten ver qué hace que un proceso sea exotérmico o endotérmico. Si la energía total que se transfiere desde el sistema cuando se forman enlaces nuevos es mayor que la energía total que se requiere para romper todos los enlaces de los reactivos, la reacción será exotérmica. Si ocurre lo contrario, la reacción será endotérmica. Si se rompen enlaces débiles y se forman enlaces fuertes, la reacción será exotérmica. Si los enlaces tienen más o menos la misma fuerza, pero se forman más enlaces que los que se rompen, la reacción será exotérmica. En la tabla 6.3 se resumen datos de fuerza de los enlaces entre átomos en moléculas en fase gaseosa, y pueden servir para estimar rápidamente si una reacción dada es exotérmica o endotérmica.

Los problemas de desafío conceptual PC-6.E y PC-6.F al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Podemos utilizar los datos de la tabla 6.3 para estimar $\Delta H°$ para la reacción entre el hidrógeno gaseoso y el cloro gaseoso. Como se muestra en la figura 6.14, la reacción podría efectuarse dividiendo las moléculas de $H_2(g)$ y $Cl_2(g)$ en átomos y formando luego las moléculas del producto HCl(g). La ruptura del enlace de H_2 requiere un *aporte* al sistema de 436 kJ/mol; la ruptura del enlace de Cl_2 requiere 243 kJ/mol. En ambos casos el signo del cambio de entalpía es positivo. La formación de un enlace en HCl transfiere 431 kJ/mol desde el sistema. Puesto que se forman 2 mol de enlaces HCl, se transferirán 2 mol × 431 kJ/mol = 862 kJ al entorno. En este caso el signo del cambio de entalpía será negativo. Si representamos una energía de en-

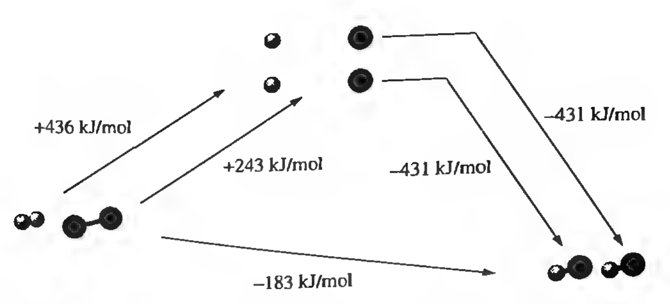


Figura 6.14 Cambios de energía por pasos en una reacción. La ruptura de un mol de moléculas de H_2 para dar átomos de H requiere 436 kJ. La ruptura de un mol de moléculas de Cl_2 para dar átomos de Cl requiere 243 kJ. La combinación de 2 mol de átomos de H con 2 mol de átomos de Cl para formar 2 mol de HCl proporciona 2 × 431 kJ = 862 kJ, así que la reacción es exotérmica por 183 kJ.

lace con la letra D, con un subíndice para indicar a qué enlace se refiere, la transferencia neta de energía es

$$\Delta H^\circ = \{(1 \text{ mol de H—H}) \times D_{\text{H—H}} + (1 \text{ mol de Cl—Cl}) \times D_{\text{Cl—Cl}}\} - (2 \text{ mol de H—Cl}) \times D_{\text{H—Cl}}$$

$$= \{(1 \text{ mol de H—H}) \times (436 \text{ kJ/mol}) + (1 \text{ mol de Cl—Cl}) \times (243 \text{ kJ/mol})\} - (2 \text{ mol de H—Cl}) \times (431 \text{ kJ/mol})$$

$$= -183 \text{ kJ/mol}$$

Esto es casi igual al valor determinado experimentalmente de −184.614 kJ.

Observe cómo se efectuó el cálculo. Visualizamos el proceso en términos de romper todos los enlaces de cada molécula de reactivos y formar luego todos los enlaces de las moléculas de producto, como se muestra en el diagrama de la figura 6.14. Cada energía de enlace se multiplicó por el número de moles de enlaces que se rompieron o formaron. En el caso de los enlaces de las moléculas de reactivos, sumamos las energías de enlace porque la ruptura de enlaces es endotérmica. En el caso de los productos, restamos las energías de enlace porque la formación de enlaces es un proceso exotérmico. La forma de efectuar el cálculo se puede resumir en la siguiente ecuación:

$$\Delta H^\circ = \Sigma\{(\text{moles de enlace}) \times D(\text{enlaces rotos})\} - \Sigma\{(\text{moles de enlaces}) \times D(\text{enlaces formados})\}$$

La Σ (letra griega sigma mayúscula) representa una sumatoria. Sumamos las energías de enlace de todos los enlaces que se rompen y restamos las energías de enlace de todos los enlaces que se forman. Esta ecuación y los valores de la tabla 6.3 nos permiten estimar los cambios de entalpía para una amplia gama de reacciones en fase gaseosa

Hay varios puntos importantes relacionados con las energías de enlace de la tabla 6.3:

- Las energías que se dan suelen ser energías de enlace *promedio* y podrían variar de una molécula a otra. Por ejemplo, la energía de un enlace C—H se da como 414 kJ/mol, pero la fuerza de los enlaces C—H es afectada por otros átomos y enlaces de la misma molécula. Dependiendo de la molécula, la energía requerida para romper un mol de enlaces C—H podría variar en 30 a 40 kJ/mol, así que los valores de la tabla 6.3 sólo pueden utilizarse para *estimar* un cambio de entalpía, no para calcularlo con exactitud.
- Las energías de la tabla 6.3 son para la ruptura de enlaces en moléculas en estado gaseoso. Si un reactivo o producto está en el estado sólido o líquido, la

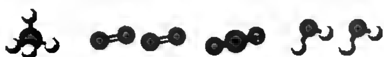
energía requerida para la conversión a o de la fase gaseosa también contribuirá al cambio de entalpía y debe contabilizarse.

- Los enlaces múltiples, que se indican con líneas dobles y triples entre átomos, aparecen en la parte baja de la tabla 6.3. En algunos casos se dan diferentes energías para enlaces múltiples en moléculas específicas, como $O_2(g)$ o $CO_2(g)$. Los enlaces múltiples, y los enlaces en general, se tratarán más a fondo en el capítulo 9.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.4 Estimación de $\Delta H°$ a partir de energías de enlace

Estime $\Delta H°$ para la combustión de un mol de metano según la ecuación siguiente:

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$



Respuesta $\Delta H° = -806$ kJ

Explicación Por las imágenes de las moléculas y sus enlaces nos damos cuenta de que hay cuatro enlaces C—H en una molécula de CH_4. La molécula de O_2 y la de CO_2 son casos especiales; sus energías de enlace aparecen al final de la tabla 6.3. En cada molécula de H_2O hay dos enlaces O—H.

$$\Delta H° = \Sigma\{(\text{moles de enlaces}) \times D(\text{enlaces rotos})\} - \Sigma\{(\text{moles de enlaces}) \times D(\text{enlaces formados})\}$$

$$= \{(4 \text{ mol de C—H}) \times D_{C—H} + (2 \text{ mol de O=O}) \times D_{O=O}\} - \{(2 \text{ mol de C=O}) \times D_{C=O} + (4 \text{ mol de O—H}) \times D_{O—H}\}$$

$$= \{(4 \text{ mol de C—H}) \times (414 \text{ kJ/mol}) + (2 \text{ mol de O=O}) \times (498 \text{ kJ/mol})\} - \{(2 \text{ mol de C=O}) \times (803 \text{ kJ/mol}) + (4 \text{ mol de O—H}) \times (463 \text{ kJ/mol})\}$$

$$= -806 \text{ kJ}$$

El valor experimental para la entalpía de combustión del metano es de −802 kJ, así que las energías de enlace promedio dan un buen estimado.

Práctica de resolución de problemas 6.4

Utilice valores de la tabla 6.3 para estimar el cambio de entalpía cuando hidrógeno y oxígeno se combinan según la ecuación

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$

Ejercicio 6.10 Cambio de entalpía y energías de enlace

Considere las reacciones exotérmicas del ejemplo de resolución de problemas 6.4 y la práctica de resolución de problemas 6.4. ¿En qué caso la formación de enlaces más fuertes es el factor más importante para que la reacción sea exotérmica? ¿En qué caso la formación de un mayor número de enlaces es más importante?

6.6 USO DE ECUACIONES TERMOQUÍMICAS PARA REACCIONES QUÍMICAS

Para aprender más acerca de los cambios de entalpía y las reacciones termoquímicas, considere la formación de vapor de agua a partir de sus elementos.

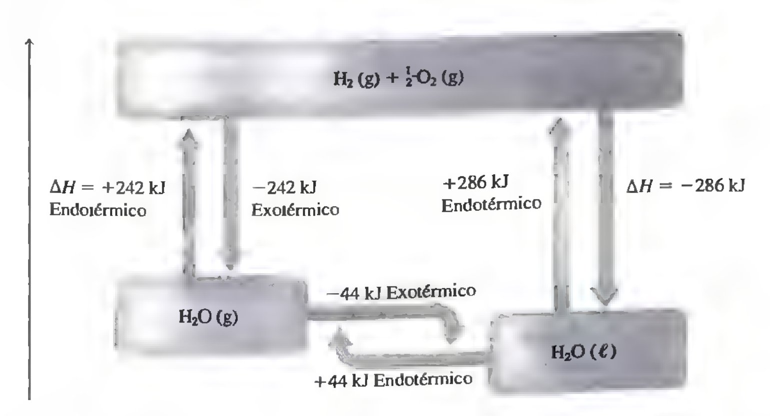


Figura 6.15 **Diagrama de entalpía.** El vapor de agua ($H_2O(g)$), el agua líquida ($H_2O(\ell)$) y los elementos $H_2(g)$ y $\frac{1}{2}$ $O_2(g)$ tienen todos diferentes valores de entalpía. El diagrama muestra las relaciones entre ellos.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H° = -241.8 \text{ kJ}$$

El cambio es exotérmico; $\Delta H°$ es negativo. La formación de 1 mol de vapor de agua transfiere 241.8 kJ de energía al entorno.

Observe que para escribir una ecuación que describa la formación de 1 mol de H_2O es necesario utilizar un coeficiente fraccionario para el O_2. Esto es aceptable en una ecuación termoquímica porque en ella los coeficientes indican moles y no moléculas. El lado izquierdo de la figura 6.14 muestra que la entalpía de los reactivos de esta reacción es mayor que la del producto. Puesto que el producto tiene menor entalpía, se debe transferir 241.8 kJ al entorno (ley de conservación de la energía). Es decir, el cambio de entalpía para la formación *exo*térmica de 1 mol de vapor de agua es $\Delta H° = +241.8$ kJ. Las mismas características importantes de las ecuaciones termoquímicas que se dieron en la tabla 6.2 para los cambios de fase aplican a las ecuaciones termoquímicas para reacciones químicas; dedique un momento a repasarlas ahora.

Relación entre transferencia de calor de reacción y cambio de entalpía:
- Reactivo → producto con transferencia de energía térmica al entorno
- ΔH es negativo; la reacción es exotérmica.
- Reactivo → producto, con transferencia de energía térmica desde el entorno
- ΔH es positivo; la reacción es *endo*térmica

Puesto que cuando una sustancia sufre un cambio de estado se transfiere energía, esta transferencia de energía asociada a una reacción química depende del estado físico (sólido, líquido o gas) de cada uno de los reactivos y productos. Por ejemplo, la formación de 1 mol de agua *líquida* a partir de H_2 y O_2

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = -285.8 \text{ kJ}$$

es todavía más exotérmica que la formación de vapor de agua, como se muestra en la figura 6.15. La razón es que la entalpía del agua líquida es menor que la del vapor de agua, siendo la diferencia el calor de vaporización, 44 kJ. Por ello, *siempre es necesario especificar el estado de cada producto y reactivo en la ecuación termoquímica de una reacción química.*

El problema de desafío conceptual CP-6.G al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Los cambios de entalpía de las reacciones tienen muchas aplicaciones prácticas. Por ejemplo, si se conocen las entalpías de combustión se puede calcular la cantidad de energía que se transfiere al quemar una masa dada de un combustible. Suponga que está diseñando un sistema de calefacción, y quiere saber qué tanto calentamiento puede obtener por cada libra (454 g) de propano, C_3H_8, quemado en una caldera. La reacción que ocurre es *exotérmica:*

El propano es un componente principal del gas embotellado o LP, que se usa para calentar algunas casas.

$$C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = -2220 \text{ kJ}$$

es decir, *hay una transferencia de 2220 kJ de energía al entorno por cada mol de propano quemado.* El primer paso para resolver este problema es averiguar cuántos moles de propano están presentes en una muestra de 1 lb.

$$\text{Cantidad de propano} = 454 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de propano}}{44.10 \text{ g}} = 10.29 \text{ mol de propano}$$

Luego podemos multiplicar esa cifra por la energía transferida por mol de propano para determinar la energía total transferida.

$$\text{Energía transferida} = 10.29 \text{ mol de propano} \times \frac{2220 \text{ kJ desprendidos}}{1.00 \text{ mol de propano}} = 22{,}900 \text{ kJ}$$

Ésta es una buena cantidad de energía. Cuando nuestro cuerpo "quema" totalmente 454 g de leche, sólo se desprenden unos 1400 kJ; la leche es en gran parte agua, que no se metaboliza, así que sólo una pequeña parte de la leche aporta energía a nuestro organismo.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.5 Cálculo de energía transferida

La reacción entre el hierro y el oxígeno del aire proporciona la energía transferida por la compresa caliente que se muestra en la figura 6.12. Suponga que el hierro se convierte en óxido de hierro(III). ¿Qué tanto calentamiento puede proporcionar una compresa que contiene 45.4 g de hierro? La ecuación termoquímica es

$$2 \text{ Fe(s)} + \tfrac{3}{2} \text{ O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3\text{(s)} \qquad \Delta H° = -824.2 \text{ kJ}$$

Respuesta 670. kJ

Explicación Comenzamos por calcular el número de moles de hierro presentes.

$$\text{Cantidad de hierro} = 45.4 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de Fe}}{55.84 \text{ g}} = 0.8130 \text{ mol de Fe}$$

Luego utilizamos el cambio de entalpía para calcular la energía transferida. Dado que el Fe tiene un coeficiente de 2 en la ecuación termoquímica, la transferencia de energía es por cada 2 mol de Fe, lo cual debemos tomar en cuenta.

$$\text{Energía transferida} = 0.8130 \text{ mol de Fe} \times \frac{-824.2 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de Fe}} = -670. \text{ kJ}$$

Así pues, la reacción transfiere 670. kJ para calentarnos los dedos. Esto equivale a 160. kcal, y corresponde al calor que nuestro cuerpo podría obtener de media libra de leche.

Práctica de resolución de problemas 6.5

¿Cuánta energía térmica transferida se requeriría para mantener una temperatura constante durante la descomposición de 12.6 g de agua líquida en los elementos hidrógeno y oxígeno?

$$\text{H}_2\text{O}(\ell) \longrightarrow \text{H}_2\text{(g)} + \tfrac{1}{2} \text{ O}_2\text{(g)} \qquad \Delta H° = +285.8 \text{ kJ}$$

6.7 CÓMO MEDIR LOS CAMBIOS DE ENTALPÍA EN LAS REACCIONES: CALORIMETRÍA

Una ecuación termoquímica nos indica qué tanta energía se transfiere cuando ocurre un proceso químico. Este conocimiento nos permite calcular el calor que se puede

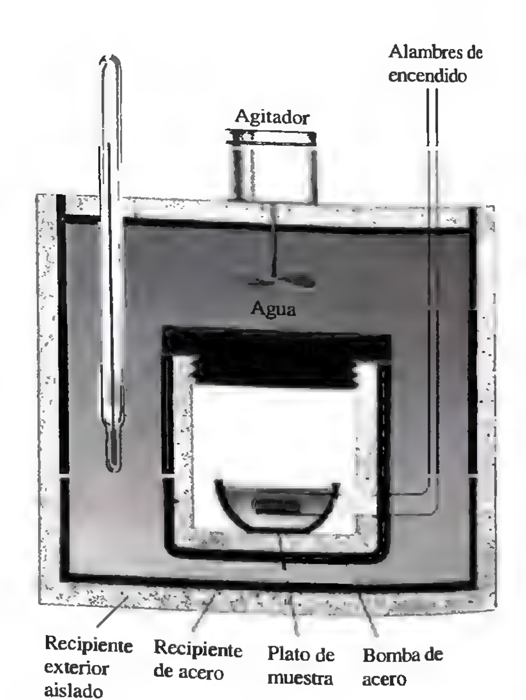
obtener cuando se quema un combustible, como se hizo en la sección anterior. Además, cuando se efectúan reacciones en una escala mayor. como en una planta química que fabrica ácido sulfúrico, el entorno debe tener suficiente capacidad de enfriamiento para evitar que los compuestos que experimentan una reacción exotérmica se sobrecalienten, se acelere su reacción y se pueda dañar la planta. Por éstas y muchas otras razones es útil conocer el mayor número de valores de ΔH° que se pueda.

Para muchas reacciones podemos efectuar mediciones experimentales directas empleando un **calorímetro,** que es un dispositivo que mide transferencias de calor. Las mediciones calorimétricas se pueden efectuar a volumen constante o a presión constante. Al determinar calores de combustión o el valor calórico de alimentos, donde al menos uno de los reactivos es un gas, es común realizar la medición a volumen constante en un *calorímetro de bomba* (Figura 6.16). La "bomba" es un cilindro del tamaño de una lata de jugo de fruta grande con paredes de acero gruesas capaces de contener presiones elevadas. Una muestra previamente pesada de un sólido o líquido combustible se coloca en un plato dentro de la bomba, la cual se llena con O_2 puro y se mete en un recipiente lleno de agua que tiene paredes bien aisladas. La muestra se quema, por lo regular con una chispa eléctrica. El calor que se genera cuando la muestra se quema calienta la bomba y el agua que la rodea.

En esta configuración, el oxígeno y el compuesto representan el *sistema* y el agua es el *entorno*. Por la ley de conservación de la energía, sabemos que la energía transferida desde el sistema es igual a la transferida al entorno,

$$-q_{\text{reacción}} = (q_{\text{bomba}} + q_{\text{agua}})$$

donde $q_{\text{reacción}}$ tiene un valor negativo porque la reacción de combustión es exotérmica. Se mide el cambio de temperatura del agua, que es el mismo que el de la bomba. Luego puede calcularse la transferencia total de energía, $q_{\text{bomba}} + q_{\text{agua}}$, a partir de la capacidad calorífica de la bomba y la del agua. Según la ecuación anterior, este total da la energía que se desprende de la combustión del compuesto. Puesto que la bomba es rígida, la transferencia de calor se mide a *volumen constante* y por tan-



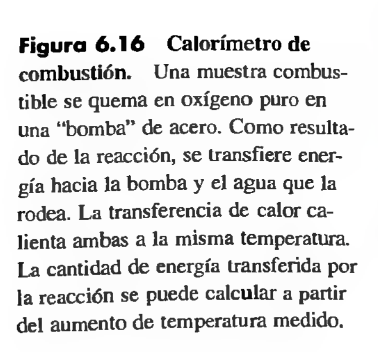


Figura 6.16 Calorímetro de combustión. Una muestra combustible se quema en oxígeno puro en una "bomba" de acero. Como resultado de la reacción, se transfiere energía hacia la bomba y el agua que la rodea. La transferencia de calor calienta ambas a la misma temperatura. La cantidad de energía transferida por la reacción se puede calcular a partir del aumento de temperatura medido.

to es equivalente a ΔE, el cambio de energía interna (⟵ *pág. 224*). Si usamos $\Delta E = \Delta H + w$ y calculamos el trabajo que se efectuaría en condiciones de presión constante podremos calcular ΔH (y $\Delta H°$) a partir de ΔE.

Cuando una reacción ocurre en solución, es mucho más fácil usar un calorímetro abierto a la atmósfera. Un ejemplo común en cursos de introducción a la química es el ***calorímetro de vaso de café*** que se muestra en la figura 6.17. Los vasos de café anidados proporcionan un buen aislamiento térmico; pueden ocurrir reacciones cuando se mezclan soluciones en el vaso interior. Puesto que un calorímetro de vaso de café es un dispositivo a presión constante, la transferencia de calor que se mide es q_p, que es igual a $\Delta H°$.

En un vaso para café usado como calorímetro, las masas de las sustancias distintas del agua disolvente suelen ser tan pequeñas que puede hacerse caso omiso de sus capacidades caloríficas; puede suponerse que toda la energía de una reacción se transfiere al agua.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.6 Medición de un cambio de entalpía con un calorímetro de vaso de café

Cuando se añaden 0.800 g de magnesio a 250. mL de HCl 0.40 M en un calorímetro de vaso de café a 1 bar, la temperatura de la solución aumenta de 23.4 °C a 37.9 °C. Determine el cambio de entalpía de la reacción siguiente y complete la ecuación termoquímica. Suponga que las capacidades caloríficas de los vasos, la sonda de temperatura y el agitador son insignificantes y que la solución tiene la misma densidad y la misma capacidad calorífica específica que el agua.

$$Mg(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow H_2(g) + MgCl_2(ac) \qquad \Delta H° = ?$$

Respuesta $\Delta H° = 462$ kJ

Explicación Use la definición de capacidad calorífica específica para calcular q_p, la transferencia de calor. La masa de solución es la masa de la solución de HCl más la masa del Mg, 250.8 g.

$$q_p = c \times m \times \Delta T = (4.184\ \text{J/g·°C}) \times (250.8\ \text{g}) \times (37.9 - 23.4)\ \text{°C}$$
$$= 1.521 \times 10^4\ \text{J} = 15.21\ \text{kJ}$$

Ésta es la transferencia de calor calculada para 0.800 g de Mg o para 2.50 mL de HCl 0.40 M, el que sea el reactivo limitante. Determinamos cuál fue el reactivo limitante calculando el número de moles de Mg y de HCl, y aplicando el factor estequiométrico:

$$\text{Cantidad de Mg} = 0.800\ \text{g} \times \frac{1\ \text{mol}}{24.31\ \text{g}} = 3.291 \times 10^{-2}\ \text{mol de Mg}$$

$$\text{Cantidad de HCl} = 250.\ \text{mL} \times \frac{0.40\ \text{mol}}{1000\ \text{mL}} = 1.00 \times 10^{-1}\ \text{mol de HCl}$$

Puesto que se requieren 2 mol de HCl por cada mol de Mg, y puesto que hay más del doble de moles de HCl que de Mg, el Mg es el reactivo limitante y deberá usarse para calcular el cambio de entalpía. Como en la ecuación termoquímica hay 1 mol de Mg, la transferencia de calor debe ajustarse a esta cantidad de Mg.

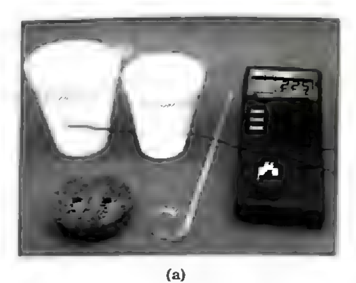
$$\Delta H° = 15.21\ \text{kJ} \times \frac{1\ \text{mol de Mg}}{3.291 \times 10^{-2}\ \text{mol Mg}} = 462\ \text{kJ}$$

Práctica de resolución de problemas 6.6

Suponga que se mezclan 1.00 mL de HCl 1.0 M y 100. mL de NaOH 1.0 M, ambos a 20.4 °C, en un calorímetro de vaso de café. Si la ecuación termoquímica para la reacción de neutralización es

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = -58.7\ \text{kJ}$$

¿a qué temperatura final se calentará la solución en el calorímetro? Suponga que la capacidad calorífica específica y la densidad de la solución son las del agua, y que las capacidades caloríficas de todas las otras sustancias que están en contacto con la reacción son insignificantes.



(a)

(b)

Figura 6.17 Calorímetro (vaso de café). (a) Se puede construir un calorímetro a presión constante a partir de dos vasos de café que son buenos aislantes térmicos, un tapón de corcho u otro material aislante, una sonda de temperatura y un agitador. (b) Acercamiento de los vasos "anidados" que constituyen el calorímetro. Una reacción que se lleve a cabo en solución acuosa dentro del calorímetro hará que cambie la temperatura de la solución, porque el aislamiento térmico es muy bueno y prácticamente no hay transferencia de energía entre el calorímetro y el exterior. *(Jerrold J. Jacobsen)*

6.8 LA LEY DE HESS

La calorimetría funciona bien con algunas reacciones, pero para muchas otras no es una tarea sencilla. Además, sería muy tardado medir valores para todas las reacciones concebibles, y se requeriría mucho espacio para tabular tantos valores. Por fortuna, hay una mejor manera. Este método se basa en la **ley de Hess,** que dice que, *si la ecuación de una reacción es la suma de las ecuaciones de dos o más reacciones distintas, $\Delta H°$ para la primera reacción deberá ser la suma de los valores de $\Delta H°$ de las otras reacciones.* La ley de Hess es otra forma de plantear la ley de conservación de la energía, y es válida aunque la reacción global no ocurra realmente como una sucesión de las ecuaciones individuales que se sumaron.

Por ejemplo, en la figura 6.15 (⇐ ***pág. 246***) señalamos que la formación de agua líquida a partir de sus elementos $H_2(g)$ y $O_2(g)$ puede considerarse como dos cambios sucesivos: (1) formación de vapor de agua a partir de los elementos y (2) condensación del vapor de agua a agua líquida. Como se muestra a continuación, podemos obtener la ecuación de la descomposición del agua líquida sumando algebraicamente las ecuaciones químicas de esos dos pasos. Entonces, según la ley de Hess, podemos obtener el valor de $\Delta H°$ sumando los valores de $\Delta H°$ de los dos pasos.

Tome nota de que se requiere 1 mol de $H_2O(g)$ para cancelar 1 mol de $H_2O(g)$. Si el coeficiente de $H_2O(g)$ en un miembro de la ecuación hubiera sido diferente del coeficiente en el otro miembro, no se podría haber cancelado totalmente $H_2O(g)$.

(1) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow \cancel{H_2O(g)}$ $\qquad \Delta H°_1 = -241.8$ kJ

(2) $\cancel{H_2O(g)} \longrightarrow H_2O(\ell)$ $\qquad \Delta H°_2 = -44.0$ kJ

---

(1) + (2) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \rightarrow H_2O(\ell)$ $\qquad \Delta H° = \Delta H°_1 + \Delta H°_2 = -285.8$ kJ

Aquí, 1 mol $H_2O(g)$ es un producto de la primera reacción y un reactivo en la segunda, así que puede cancelarse. Esto es parecido a la suma de dos ecuaciones algebraicas: si la misma cantidad o término aparece en ambos miembros de la ecuación, se cancela. El resultado neto es una ecuación para la reacción global y su correspondiente cambio de entalpía. Este cambio global es válido aunque el agua líquida se forme directamente a partir de hidrógeno y oxígeno.

Algunos productos comunes contenidos en botellas de polietileno. *(C. D. Winters)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.7 Uso de la ley de Hess

Al diseñar una planta química par fabricar el plástico polietileno se necesita conocer el cambio de entalpía para la eliminación de H_2 de C_2H_6 (etano) para dar C_2H_4 (etileno), un paso clave del proceso.

$$\underset{\text{etano}}{C_2H_6(g)} \longrightarrow \underset{\text{etileno}}{C_2H_4(g)} + H_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

Por ciertos experimentos se conocen las siguientes ecuaciones termoquímicas:

(a) $2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(\ell)$ $\qquad \Delta H°_a = -3119.4$ kJ

(b) $C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(\ell)$ $\qquad \Delta H°_b = -1410.9$ kJ

(c) $H_2(g) + \frac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell)$ $\qquad \Delta H°_c = -285.8$ kJ

Utilice esta información para encontrar el valor de $\Delta H°$ para la formación de etileno a partir de etano.

Respuesta $\Delta H° = +137.0$ kJ

Explicación Las reacciones (a), (b) y (c) tal como están escritas no pueden sumarse para dar la ecuación deseada. En la ecuación (a) hay 2 mol de etano en el lado de los reactivos, pero sólo se requiere 1 mol en la ecuación deseada. La ecuación (b) tiene C_2H_4

como reactivo, pero es un producto en la ecuación deseada. La ecuación (c) tiene H_2 como reactivo, pero es un producto en la ecuación deseada. Por tanto, deberemos modificar todas las ecuaciones de modo que al sumarlas se obtenga la ecuación deseada.

Primero, dado que la ecuación deseada tiene sólo 1 mol de etano en el lado de los reactivos, multiplicamos la ecuación (a) por $\frac{1}{2}$ para tener una ecuación (a′) que también tenga 1 mol de etano en el lado de los reactivos. Al dividirse la ecuación entre 2 también se divide entre 2 el cambio de entalpía.

$$(a') = \tfrac{1}{2}(a) \qquad C_2H_6(g) + \tfrac{7}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) + 3\,H_2O(\ell) \qquad \Delta H^\circ_{a'} = -1559.7\text{ kJ}$$

Luego, invertimos la ecuación (b) de modo que el C_2H_4 esté en el lado de los productos, para obtener la ecuación (b′). Esto también invierte el signo del cambio de entalpía. (Si la combustión de C_2H_4 es exotérmica, la reacción inversa debe ser endotérmica.)

$$(b') = -(b) \qquad 2\,CO_2(g) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_4(g) + 3\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{b'} = -\Delta H^\circ_b = +1410.9\text{ kJ}$$

Para tener $H_2(g)$ en el lado de los productos, también invertimos la ecuación (c) y el signo de su cambio de entalpía.

$$(c') = -(c) \qquad H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{c'} = -\Delta H^\circ_c = +285.8\text{ kJ}$$

Ahora podemos sumar las ecuaciones (a′), (b′) y (c′) para obtener la ecuación deseada.

$$(a') \qquad C_2H_6(g) + \cancel{\tfrac{7}{2}\,O_2(g)} \longrightarrow \cancel{2\,CO_2(g)} + \cancel{3\,H_2O(\ell)} \qquad \Delta H^\circ_{a'} = -1559.7\text{ kJ}$$

$$(b') \qquad \cancel{2\,CO_2(g)} + \cancel{2H_2O(\ell)} \longrightarrow C_2H_4(g) + \cancel{3\,O_2(g)} \qquad \Delta H^\circ_{b'} = +1410.9\text{ kJ}$$

$$(c') \qquad \cancel{H_2O(\ell)} \longrightarrow H_2(g) + \cancel{\tfrac{1}{2}\,O_2(g)} \qquad \Delta H^\circ_{c'} = +285.8\text{ kJ}$$

$$\text{Neto} \qquad C_2H_6(g) \rightarrow C_2H_4(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^\circ_{\text{neto}} = 137.0\text{ kJ}$$

Al sumar las ecuaciones vemos que hay $\frac{7}{2}$ mol de $O_2(g)$ en el lado de los reactivos y $3 + \frac{1}{2} = \frac{7}{2}$ mol de $O_2(g)$ en el lado de los productos, así que se cancelan. Hay 3 mol de H_2O en cada lado, y hay 2 mol de CO_2 en cada lado, así que también se cancelan. Nos queda la ecuación para la conversión de etano en etileno e hidrógeno. Observe que el resultado neto es una reacción endotérmica, como cabría esperar cuando una molécula se descompone en moléculas más simples.

Práctica de resolución de problemas 6.7

Dadas estas dos ecuaciones termoquímicas,

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -393.5\text{ kJ}$$

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -283.0\text{ kJ}$$

calcule ΔH° para la reacción

$$C(s) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO(g)$$

6.9 ENTALPÍAS MOLARES ESTÁNDAR DE FORMACIÓN

La ley de Hess hace posible tabular valores de ΔH° para relativamente pocas reacciones y, mediante combinaciones apropiadas de esar reacciones, calcular valores de ΔH° para muchas otras reacciones. Para realizar tal tabulación utilizamos estados estándar. El **estado estándar** de un elemento o compuesto es la forma más estable de la sustancia en el estado físico en que existe a 1 bar y la temperatura especificada

Así, a 25 °C el estado estándar del hidrógeno es $H_2(g)$, y el del cloruro de sodio es NaCl(s). En el caso de un elemento que puede existir en varias formas alotrópicas distintas (*pág. 33*) a 1 bar y 25 °C, generalmente se escoge la forma más estable como el estándar. Por ejemplo, el grafito es el estándar para el carbono, no el diamante ni el buckminsterfullereno; $O_2(g)$, y no $O_3(g)$, es el estándar para el oxígeno.

El *cambio de entalpía estándar para la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos* se denomina **entalpía molar estándar de formación,** ΔH_f°. El subíndice *f* indica la *f*ormación del compuesto a partir de la forma más estable de sus elementos. El superíndice ° indica que todas las sustancias están en sus estados estándar. He aquí algunos ejemplos:

Lo palabra "molar" significa "por mol". Así, la entalpía molar estándar de formación es la entalpía estándar de formación por mol de compuesto formado.

Es común usar los términos "calor de formación" y "entalpía de formación" indistintamente. Hay que entender que es sólo el calor de reacción a presión constante lo que es equivalente al cambio de entalpía. Si el calor de reacción se mide en otras condiciones podría no ser igual al cambio de entalpía. Por ejemplo, si el calor de reacción se mide a volumen constante en un calorímetro de bomba, corresponderá al cambio de energía.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H_f^\circ = -285.8 \text{ kJ/mol}$$

$$2\,C(\text{grafito}) + 2\,H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H_f^\circ = 52.26 \text{ kJ/mol}$$

Como ejemplo adicional, la siguiente ecuación muestra que se desprenderían 277.7 kJ si 2 mol de grafito, la forma de estado estándar del carbono, se combinaran con 3 mol de hidrógeno gaseoso y $\frac{1}{2}$ mol de oxígeno gaseoso para formar 1 mol de etanol líquido a 25 °C.

$$2\,C(\text{grafito}) + 3\,H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell) \qquad \Delta H_f^\circ = -277.7 \text{ kJ/mol}$$

Por último, es importante entender que una entalpía molar estándar de formación, ΔH_f°, es sólo un caso especial de la entalpía estándar de reacción, ΔH°. Es el caso en el que *1 mol de un compuesto en su estado estándar se forma directamente a partir de sus elementos en sus estados estándar*. Un ejemplo que *no* es una entalpía molar estándar de formación es el cambio de entalpía para la reacción exotérmica

$$MgO(s) + SO_3(g) \longrightarrow MgSO_4(s) \qquad \Delta H^\circ = -287.48 \text{ kJ}$$

En este caso se formó sulfato de magnesio a partir de otros dos *compuestos*, no de su elementos. Y ΔH° de la siguiente reacción tampoco es una entalpía molar estándar de formación.

$$P_4(s) + 6\,Cl_2(g) \longrightarrow 4\,PCl_3(\ell) \qquad \Delta H^\circ = -1278.8 \text{ kJ}$$

En esta ecuación se forman 4 mol de producto, no 1 mol, aunque se formó a partir de sus elementos. Por tanto, $\Delta H^\circ = 4 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ[PCl_3(\ell)]$.

Ejercicio 6.11 Escritura de ecuaciones para definir entalpías de formación

(a) La entalpía molar estándar de formación del amoniaco gaseoso a 25 °C es de −46.11 kJ/mol. Escriba la ecuación balanceada de la reacción de formación. (Necesitará usar coeficientes fraccionarios.)

(b) Escriba la ecuación que corresponde a la entalpía molar estándar de formación del nitrógeno gaseoso. ¿Qué proceso, si acaso, se efectúa en esta ecuación? ¿Qué implica esto acerca del cambio de entalpía?

En la tabla 6.4 y en el apéndice J se dan valores de ΔH_f°, obtenidos del National Institute for Standards and Technology (NIST), para muchos compuestos. Observe que no se dan valores para elementos como C(grafito) u $O_2(g)$. *Las entalpías molares estándar de formación para los elementos en su estado estándar son cero*, porque

TABLA 6.4 Entalpías molares estándar de formación selectas, a 298.15 K

Sustancia	Nombre	Entalpía molar estándar de formación (kJ/mol)	Sustancia	Nombre	Entalpía molar estándar de formación (kJ/mol)
$Al_2O_3(s)$	Óxido de aluminio	−1675.7	$HI(g)$	Yoduro de hidrógeno	+26.48
$BaCO_3(s)$	Carbonato de bario	−1216.3	$KF(s)$	Fluoruro de potasio	−567.27
$CaCO_3(s)$	Carbonato de calcio	−1206.92	$KCl(s)$	Cloruro de potasio	−436.747
$CaO(s)$	Óxido de calcio	−635.09	$KBr(s)$	Bromuro de potasio	−393.8
$CCl_4(\ell)$	Tetracloruro de carbono	−135.44	$MgO(s)$	Óxido de magnesio	−601.70
$CH_4(g)$	Metano	−74.81	$MgSO_4(s)$	Sulfato de magnesio	−1284.9
$C_2H_5OH(\ell)$	Alcohol etílico	−277.69	$Mg(OH)_2(s)$	Hidróxido de magnesio	−924.54
$CO(g)$	Monóxido de carbono	−110.525	$NaF(s)$	Fluoruro de sodio	−573.647
$CO_2(g)$	Dióxido de carbono	−393.509	$NaCl(s)$	Cloruro de sodio	−411.153
$C_2H_2(g)$	Acetileno	+226.73	$NaBr(s)$	Bromuro de sodio	−361.062
$C_2H_4(g)$	Etileno	+52.26	$NaI(s)$	Yoduro de sodio	−287.78
$C_2H_6(g)$	Etano	−84.68	$NH_3(g)$	Amoniaco	−46.11
$C_3H_8(g)$	Propano	−103.8	$NO(g)$	Monóxido de nitrógeno	+90.25
$C_4H_{10}(g)$	Butano	−888.0	$NO_2(g)$	Dióxido de nitrógeno	+33.18
$C_6H_{12}O_6(s)$	α-D-glucosa	−1274.4	$PCl_3(\ell)$	Tricloruro de fósforo	−319.7
$CuSO_4(s)$	Sulfato de cobre(II)	−771.36	$PCl_5(s)$	Pentacloruro de fósforo	−443.5
$H_2O(g)$	Vapor de agua	−241.818	$SiO_2(s)$	Dióxido de silicio (cuarzo)	−910.94
$H_2O(\ell)$	Agua líquida	−285.830	$SnCl_2(s)$	Cloruro de estaño(II)	−325.1
$HF(g)$	Fluoruro de hidrógeno	−271.1	$SnCl_4(\ell)$	Cloruro de estaño(IV)	−511.3
$HCl(g)$	Cloruro de hidrógeno	−92.307	$SO_2(g)$	Dióxido de azufre	−296.830
$HBr(g)$	Bromuro de hidrógeno	−36.40	$SO_3(g)$	Trióxido de azufre	−395.72

De D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney y R. Nuttall: "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1982**, *11*, supl. 2.

la formación de un elemento en su estado estándar a partir del mismo elemento en su estado estándar no implica ningún cambio químico ni físico. Esta ecuación

$$O_2(g) \longrightarrow O_2(g)$$

por ejemplo, tiene exactamente el mismo mol de oxígeno como producto que como reactivo. Puesto que no hay cambio, no puede transferirse energía. $\Delta H°$ para esta reacción debe ser cero, así que ΔH_f° para el oxígeno gaseoso también es cero.

Podemos usar la ley de Hess para determinar el cambio de entalpía estándar de cualquier reacción si existe un conjunto de reacciones cuyas entalpías se conozcan y cuyas ecuaciones, al sumarse, den la ecuación de la reacción deseada. Por ejemplo, suponga que usted es ingeniero químico y quiere saber cuánta energía calorífica se necesita para descomponer una cantidad dada de piedra caliza (carbonato de calcio) para obtener cal (óxido de calcio) y dióxido de carbono.

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = ?$$

Como primera aproximación puede suponer que todas las sustancias están en sus estados estándar a 25 °C, y buscar las entalpías molares estándar de formación en una tabla como la tabla 6.4 o el apéndice J. Encontrará los siguientes valores:

(a) $\Delta H_f^\circ[\text{CaCO}_3(\text{s})] = -1206.9$ kJ/mol

(b) $\Delta H_f^\circ[\text{CaO}(\text{s})] = -635.1$ kJ/mol

(c) $\Delta H_f^\circ[\text{CO}_2(\text{g})] = -393.5$ kJ/mol

Estas entalpías molares estándar de formación corresponden a las ecuaciones siguientes:

(a) $\text{Ca(s)} + \text{C(grafito)} + \frac{3}{2}\,\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CaCO}_3\text{(s)} \qquad \Delta H_a^\circ = -1206.9\ \text{kJ}$

(b) $\text{Ca(s)} + \frac{1}{2}\,\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CaO(s)} \qquad \Delta H_b^\circ = -635.1\ \text{kJ}$

(c) $\text{Ca(grafito)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \Delta H_c^\circ = -393.5\ \text{kJ}$

Ahora sume las tres ecuaciones de modo que la ecuación resultante sea la que se dio antes para la descomposición de la piedra caliza. En la ecuación (a), CaCO_3(s) es un producto, pero debe aparecer como reactivo en la ecuación deseada. Por tanto, hay que invertir la ecuación (a) y el signo de ΔH_a°. Por otra parte, CaO(s) y CO_2(g) deben aparecer como productos en la ecuación deseada, así que las ecuaciones (b) y (c) se pueden sumar con la misma dirección y signo que tienen en las ecuaciones de ΔH_f° :

$$(\text{a}') = \quad -(\text{a})\text{CaCO}_3\text{(s)} \longrightarrow \cancel{\text{Ca(s)}} + \cancel{\text{C(grafito)}} + \cancel{\tfrac{3}{2}\text{O}_2}\text{(g)} \qquad \Delta H_{a'}^\circ = +1206.9\ \text{kJ}$$

$$(\text{b}) \quad \cancel{\text{Ca(s)}} + \cancel{\tfrac{1}{2}\text{O}_2}\text{(g)} \longrightarrow \text{CaO(s)} \qquad \Delta H_{b'}^\circ = -635.1\ \text{kJ}$$

$$(\text{c}) \quad \cancel{\text{C(grafito)}} + \cancel{\text{O}_2\text{(g)}} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \Delta H_{c'}^\circ = -393.5\ \text{kJ}$$

$$\text{CaCO}_3\text{(s)} \longrightarrow \text{CaO(s)} + \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \Delta H^\circ = +178.3\ \text{kJ}$$

Al sumar así las ecuaciones, aparecen 1 mol de C(grafito) y Ca(s) y $\frac{3}{2}$ mol de O_2(g) en lados opuestos, así que se cancelan. Por tanto, la suma de estas ecuaciones es la ecuación deseada para la descomposición del carbonato de calcio, y la suma de los cambios de entalpía de las tres ecuaciones da el cambio para la ecuación deseada.

Podemos sacar otra conclusión muy útil de este ejemplo. Las matemáticas del problema pueden resumirse en la expresión

$$\Delta H^\circ = \Sigma\{(\text{moles de producto}) \times \Delta H_f^\circ\,(\text{producto})\} - \Sigma\{(\text{moles de reactivo}) \times \Delta H_f^\circ(\text{reactivo})\}$$

Al igual que en las energías de enlace, Σ significa "sumar". Esta ecuación dice que debemos multiplicar la entalpía molar estándar de formación de cada producto por el número de moles de ese producto y luego hacer la sumatoria para todos los productos. Luego se multiplica la entalpía molar estándar de formación de cada reactivo por el número de moles de ese reactivo y se hace la suma para los reactivos, cuyo resultado se resta del obtenido en la suma para los productos y obtener así el cambio de entalpía estándar de la reacción.Por último, se resta la sumatoria para los reactivos de la sumatoria para los productos para obtener el cambio de entalpía estándar de la reacción. Éste es un atajo útil que ahorra escribir las ecuaciones de todas las reacciones de formación apropiadas y aplicar la ley de Hess, como hicimos antes. Volviendo a la reacción de descomposición de la piedra caliza, calculamos el cambio de entalpía estándar como sigue:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_f^\circ[\text{CaO(s)}] + \Delta H_f^\circ[\text{CO}_2\text{(g)}] - \Delta H_f^\circ[\text{CaCO}_3\text{(s)}]$$
$$= -635.1\ \text{kJ} - 393.5\ \text{kJ} - (-1206.9\ \text{kJ}) = 178.3\ \text{kJ}$$

Producción de cal. Esta planta produce cal para usarla en cemento. Se hace moliendo y tostando piedra caliza. *(Carlos Hahn)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 6.8 **Uso de entalpías molares estándar de formación**

El benceno, C_6H_6, es un hidrocarburo importante. Calcule su entalpía de combustión; es decir, obtenga el valor de $\Delta H°$ para la reacción

$$C_6H_6(\ell) + \frac{15}{2} O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$$

Para el benceno, $\Delta H_f^\circ[C_6H_6(\ell)] = 49.0$ kJ/mol. Use la tabla 6.4 para cualesquier otros valores que necesite.

Respuesta $\Delta H° = -3169.5$ kJ

Explicación Para calcular $\Delta H°$ necesitamos las entalpías molares estándar de formación de todos los compuestos (y posiblemente elementos, si no están en sus estados estándar) que intervienen en la reacción. Puesto que $O_2(g)$ está en su estado estándar, no se incluye. De la tabla 6.4,

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H_f^\circ = -393.509 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H_f^\circ = -285.830 \text{ kJ/mol}$$

Utilizando la ecuación dada anteriormente,

$$\Delta H° = 6 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ[CO_2(g)] + 3 \text{ mol} \times \Delta H_f^\circ[H_2O(\ell)] - \Delta H_f^\circ[C_6H_6(\ell)]$$

$$= 6 \text{ mol} \times (-393.509 \text{ kJ/mol}) + 3 \text{ mol} \times (-285.830 \text{ kJ/mol})$$

$$- 1 \text{ mol} \times (49.0 \text{ kJ/mol})$$

$$= -3169.5 \text{ kJ}$$

Práctica de resolución de problemas 6.8

La nitroglicerina es un potente explosivo porque se descompone exotérmicamente y se forman cuatro gases distintos.

$$2\ C_3H_5(NO_3)_3(\ell) \longrightarrow 3\ N_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) + 6\ CO_2(g) + 5\ H_2O(g)$$

Para la nitroglicerina, $\Delta H_f^\circ[C_3H_5(NO_3)_3(\ell)] = -364$ kJ/mol. Utilizando los datos de la tabla 6.4, calcule la transferencia de energía térmica cuando hacen explosión 10.0 g de nitroglicerina.

6.10 COMBUSTIBLES QUÍMICOS

Un **combustible químico** es cualquier sustancia que reacciona exotérmicamente con el oxígeno atmosférico y que se puede obtener a un costo razonable y en cantidades adecuadas. Es deseable que, cuando un combustible arda, los productos ocasionen el menor daño ambiental posible. Como se indica en la figura 6.18, la mayor parte de los combustibles que nos proporcionaban energía térmica en 1995, eran combustibles fósiles: hulla, petróleo y gas natural. Los combustibles de biomasa como la madera, turba y otros materiales vegetales, ocupaban un distante segundo lugar entre los combustibles químicos, y algo de energía que provenía de reactores nucleares y plantas hidroeléctricas. Para algunas aplicaciones específicas a veces se escogen otros combustibles porque tienen propiedades especiales Por ejemplo, en un transbordador espacial se utiliza hidrógeno como combustible y en algunas aplicaciones de cohetes se emplea la hidracina (N_2H_4).

¿Qué características en la nanoescala hacen que una sustancia sea un buen combustible? Si algunos de los enlaces de las moléculas del combustible, o todos, son

OP

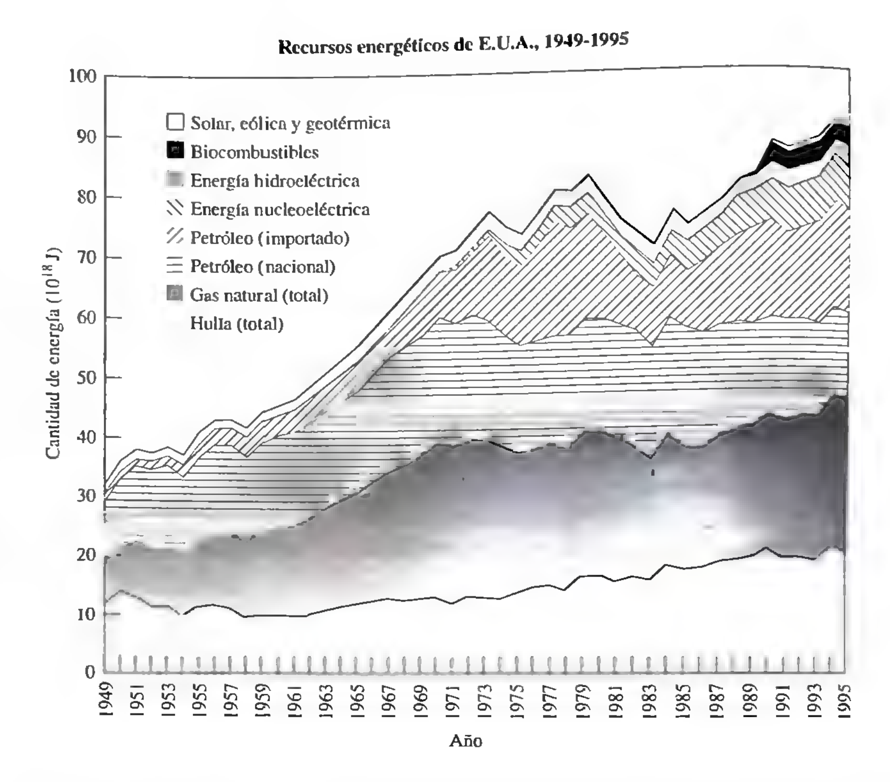


Figura 6.18 Recursos energéticos de Estados Unidos. El uso de recursos energéticos en Estados Unidos se ilustra en forma gráfica desde 1949 hasta 1995. (Un recurso energético es un combustible que se da en la Naturaleza, como petróleo, o un abasto continuo, como la luz solar.) En 1949 la hulla y el petróleo tenían casi la misma importancia, y el gas natural ocupaba el tercer lugar. Hoy el petróleo y el gas natural se consumen en mayor cantidad que la hulla, y más de la mitad del protección es importado (en EUA). La energía nucleoeléctrica no existía en 1949 pero su contribución actual es significativa, mientras que la generación de electricidad a partir del agua casi no ha crecido. *(Datos de Annual Energy Review, 1995, U.S. Department of Energy, Energy Information Administration. http://www.eia.deo.gov/emeu/aer/aergs/aer2.html.)*

débiles, o si los enlaces de los productos de su combustión son fuertes, la reacción de combustión será exotérmica. Un ejemplo de molécula con un enlace débil es la hidracina.

$$N_2H_4(g) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$$

La energía de su enlace N–N es de sólo 159 kJ/mol, aunque sus cuatro enlaces N–H son razonablemente fuertes (389 kJ/mol). Cuando la hidracina arde, forma N_2, que tiene un enlace muy fuerte (946 kJ/mol) y H_2O, que también tiene enlaces O–H fuertes (463 kJ/mol). En este caso, de hecho, hay menos enlaces después de la reacción que antes, pero los enlaces son mucho más fuertes, así que la reacción es exotérmica.

Ejercicio 6.12 Uso de energías de enlace para evaluar un combustible

Con base en las estructuras moleculares dadas anteriormente, utilice las energías de enlace para estimar la energía térmica transferida al entorno cuando 500 lb de hidracina se queman totalmente en aire.

La hulla, el petróleo y el gas natural consisten principalmente en moléculas de hidrocarburos. Cuando estos combustibles arden totalmente en aire producen agua y dióxido de carbono. Una molécula de dióxido de carbono contiene dos enlaces carbono-oxígeno muy fuertes (803 kJ/mol cada uno), y una molécula de agua contiene

dos enlaces O–H muy fuertes. Como se aprecia por las estructuras moleculares del ejemplo de resolución de problemas 6.6 (**pág. 249**), cuando el metano (CH_4) arde, el número de enlaces en las moléculas de los reactivos es igual al número de enlaces en las moléculas de los productos. Dado que los enlaces que se forman son más fuertes que los que se rompen, la reacción es exotérmica. Puede verificar esto con ayuda de las energías de enlace de la tabla 6.3.

Otro combustible excelente es el hidrógeno, que cuando arde en el aire produce agua. Ésta es una gran ventaja desde el punto de vista ambiental, porque evita los problemas que se pueden presentar al aumentar el uso de hidrocarburos como combustibles al incrementar los niveles de CO_2 en la atmósfera. La ecuación termoquímica de la combustión del hidrógeno corresponde a la formación de agua a partir de sus elementos, así que el cambio de entalpía estándar es simplemente ΔH_f°:

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -241.818 \text{ kJ}$$

Dado que en la Tierra el hidrógeno no se encuentra al estado elemental, sino que siempre está combinado en compuestos, no cumple con la especificación de disponibilidad en cantidades razonables que se mencionó al principio de esta sección. Actualmente se fabrica como subproducto de la refinación del petróleo, lo que lo hace demasiado caro para la mayor parte de las aplicaciones de los combustibles. Sin embargo, se están realizando muchas investigaciones para encontrar formas de producir hidrógeno ya sea por electrólisis del agua o por alguna reacción química. Por ejemplo, se podría usar la electricidad provista por celdas solares para electrolizar el agua y producir hidrógeno, que entonces se usaría como combustible. O bien se podría usar la energía solar directamente para causar una serie de reacciones químicas que produzcan hidrógeno a partir de agua. Hoy en día ninguna de estas formas de producir hidrógeno es lo bastante económica como para competir con los combustibles fósiles, pero a medida que se agoten las reservas de estos últimos, el hidrógeno podría adquirir importancia mucho mayor.

El combustible que fue desplazado por los combustibles fósiles durante la Revolución Industrial fue la madera, que ahora recibe el nombre más genérico de biomasa, porque podemos quemar otros materiales vegetales además de madera. La biomasa es muy importante como combustible en muchos países menos desarrollados, y es un recurso renovable. La hulla, el petróleo y el gas natural tarde o temprano se agotarán, pero es posible seguir cultivando plantas para disponer de biomasa. Aunque ésta es una mezcla de materiales, es primordialmente carbohidratos (celulosa en la madera, por ejemplo) y se puede representar con su fórmula empírica CH_2O. La combustión de la biomasa es fuertemente exotérmica:

$$CH_2O(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -425 \text{ kJ}$$

Ejercicio 6.13 Comparación de combustibles

Un criterio importante en lo que se refiere a los combustibles es la transferencia de energía que se puede lograr con una masa dada de combustible. Evalúe los siguientes combustibles según este criterio. Use datos de la tabla 6.4 o el apéndice J. ¿Cuál combustible proporciona más energía térmica por gramo?

(a) Metano, $CH_4(g)$
(b) Octano, $C_8H_{18}(\ell)$
(c) Hidracina, $N_2H_4(\ell)$
(d) Hidrógeno, $H_2(g)$
(e) Biomasa; suponga que el combustible es únicamente carbohidrato.

PROBLEMA SINÓPTICO

El dióxido de azufre, SO_2, es un importante contaminante emitido por las plantas termoeléctricas como la que se muestra al principio del capítulo. También se le encuentra en los vinos.

(a) En la elaboración de vino, es común agregar SO_2 para matar microorganismos en el jugo de uva cuando se coloca en cubas antes de la fermentación. Además, se le usa para neutralizar los subproductos del proceso de fermentación, intensificar el sabor del vino y evitar la oxidación. El vino suele contener entre 80 y 150 ppm de SO_2 (1 ppm = 1 parte por millón = 1 g de SO_2 en 10^6 g de vino). Estados Unidos produjo 440 millones de galones de vino en 1987. Suponiendo que la densidad del vino es de 1.00 g/cm^3 y que una botella representativa de vino contiene 100. ppm de SO_2, ¿cuántos gramos y cuántos moles de SO_2 habrá en este vino?

(b) Cuando una planta termoeléctrica que quema petróleo o hulla emite SO_2, se le puede atrapar haciéndolo reaccionar con MgO en aire para formar $MgSO_4$.

$$MgO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow MgSO_4(s)$$

Si las plantas eléctricas que queman hulla producen 20. millones de toneladas de SO_2 al año, ¿cuánto MgO necesitaríamos para eliminar todo este SO_2? ¿Cuánto $MgSO_4$ se produciría?

(c) Si ΔH_f° del $MgSO_4(s)$ es de −1284.9 kJ/mol, ¿cuánto calor (a presión constante) se desprende o absorbe por mol de $MgSO_4$ en la reacción de la parte (b)?

(d) El ácido sulfúrico se obtiene por oxidación del azufre, primero a SO_2 y luego a SO_3. El SO_3 se absorbe después en agua para formar H_2SO_4.

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \qquad \Delta H^\circ = -296.8 \text{ kJ}$$

$$SO_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -98.9 \text{ kJ}$$

$$SO_3(g) + H_2O(\text{en } H_2SO_4 \text{ al } 98\%) \longrightarrow H_2SO_4(\ell) \qquad \Delta H^\circ = -132.5 \text{ kJ}$$

Una planta representativa produce 750. ton de H_2SO_4 al día (1 ton = 9.08×10^5 g). Calcule el calentamiento producido por estas reacciones cada día.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- describir las diversas formas de energía y la naturaleza del calentamiento y la transferencia de energía (Sección 6.1).
- conocer las unidades de energía típicas y convertir de una unidad a otra (Sección 6.2).
- usar la capacidad calorífica específica y las convenciones de signo para la transferencia de energía térmica (Sección 6.3).
- reconocer y usar el lenguaje de la termodinámica: el sistema y su entorno, reacciones exotérmicas y endotérmicas, y la primera ley de la termodinámica (ley de la conservación de la energía) (Sección 6.4).
- usar energías de enlace para estimar el cambio de entalpía estándar de una reacción (Sección 6.5).
- aprovechar el hecho de que el cambio de entalpía estándar de una reacción, ΔH°, es proporcional a la cantidad de reactivos consumidos o productos formados cuando ocurre la reacción (Sección 6.6).

- describir la forma de medir por calorimetría la cantidad de energía térmica que se transfiere en una reacción (Sección 6.7).
- aplicar la ley de Hess para determinar el cambio de entalpía de una reacción (Secciones 6.8 y 6.9).
- usar entalpías molares estándar de formación para calcular la transferencia de energía térmica cuando ocurre una reacción (Sección 6.9).
- definir y dar ejemplos de combustibles químicos y evaluar su capacidad para calentar (Sección 6.10).

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

calor de fusión *(6.4)*
calor de vaporización *(6.4)*
caloría *(6.2)*
calorímetro *(6.7)*
cambio de entalpía *(6.4)*
cambio de entalpía estándar *(6.4)*
cambio de estado *(6.4)*
cambio de fase *(6.4)*
combustible químico *(6.10)*
capacidad calorífica *(6.3)*
capacidad calorífica específica *(6.3)*
capacidad calorífica molar *(6.3)*
ecuación termoquímica *(6.4)*
endotérmico *(6.4)*
energía *(6.1)*
energía de enlace *(6.5)*
energía cinética *(6.1)*
energía interna *(6.1)*
energía potencial *(6.1)*
entalpía de enlace *(6.5)*
entalpía molar estándar de formación *(6.9)*
estado estándar *(6.9)*
entorno *(6.4)*
exotérmico *(6.4)*
joule (J) *(6.2)*
kilocaloría *(6.2)*
ley de conservación de la energía *(6.1)*
ley de Hess *(6.8)*
primera ley de la termodinámica *(6.1)*
sistema *(6.4)*
sublimación *(6.4)*
termodinámica *(Introducción)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-6.A. Suponga que un científico descubre que la energía no se conserva, sino que $1 \times 10^{-7}\%$ de la energía transferida desde un sistema desaparece antes de entrar en otro sistema. ¿Cómo afectaría esto a las compañías de electricidad, experimentos termoquímicos en laboratorios científicos y el razonamiento científico?

PC-6.B. Suponga que alguien le dice a su maestro durante la clase que la energía no siempre se conserva. Esa persona dice que antes aprendió que en el caso de las reacciones nucleares hay una conversión de masa en energía según la ecuación de Einstein $E = mc^2$. Por tanto, se produce energía continuamente al convertirse masa en energía. El maestro responde dejando la siguiente tarea al grupo: "Escribir un párrafo o dos que refuten o aclaren la tesis de ese estudiante". ¿Qué diría usted?

PC-6.C. Las capacidades caloríficas específicas a 25 °C de tres metales con muy distintas masas molares son de 3.6 J/g·°C para Li, 0.25 J/g·°C para Ag y 0.11 J/g·°C para Th. Suponga que tiene tres muestras, una de cada metal, todas con el mismo número de átomos.
(a) ¿La transferencia de energía necesaria para incrementar la temperatura de cada muestra en 1 °C es muy diferente para cada muestra?
(b) ¿Qué interpretación de la temperatura puede sugerir con base en el resultado de la parte (a)?

PC-6.D. Durante una de sus clases de química un estudiante preguntó al profesor, "¿Por qué el agua caliente se congela más rápidamente que el agua fría?"
(a) ¿Qué espera que el profesor conteste?
(b) En un experimento, dos muestras de 100. g de agua se colocaron en recipientes idénticos en la misma superficie separadas 10 centímetros en un recinto a −25 °C. Una muestra tenía una temperatura inicial de 78 °C, mientras que la segunda estaba a 24 °C. La segunda muestra tardó 151 min en congelarse, y la primera tardó 166 min (sólo un 10% más). Es evidente que la muestra más fría se congeló más rápidamente, pero no tanto como podríamos haber esperado. ¿Cómo explica esto?

PC-6.E. El simple hecho de que sea posible tabular energías de enlace como se hizo en la tabla 6.3 implica algo acerca de la naturaleza de los enlaces entre átomos en las moléculas. Medite cada una de las preguntas siguientes y luego escriba un pá-

rrafo breve acerca de las conclusiones que puede sacar en lo tocante a los enlaces.

(a)¿Cuál es el factor más importante que determina la fuerza de un enlace?

(b) Suponga que dos átomos están enlazados entre sí. ¿Cómo afecta la fuerza del enlace la presencia de otros átomos conectados a uno de los dos átomos enlazados?

PC-6.F. Use las energías de enlace de la tabla 6.3 para calcular la entalpía de combustión del etano, CH_3CH_3. Use las entalpías molares estándar de formación de la tabla 6.4 para calcular la entalpía de combustión del etano. ¿Cuál valor es el correcto? ¿Por qué son distintos los valores?

PC-6.G. El 4 de marzo de 1996, cinco vagones tanque que llevaban propano líquido descarrilaron en Weyauwega, Wisconsin, lo que obligó a desalojar a los habitantes del pueblo y a vivir fuera de él durante más de una semana. Los residentes que vivían dentro de una milla cuadrada con centro en el accidente, no pudieron regresar a sus casas durante más de dos semanas. Juzgue si este desalojo fue razonable y necesario considerando las siguientes preguntas.

(a) Estime el volumen de un vagón tanque de ferrocarril. Obtenga la densidad del propano líquido (C_3H_8) cerca de su punto de ebullición y calcule la masa de propano en los cinco vagones tanque. Obtenga los datos que necesite para calcular la transferencia de energía si todo ese propano ardiera simultáneamente. (Suponga que la reacción ocurre a temperatura ambiente.)

(b) La entalpía de descomposición del TNT ($C_7H_5N_3O_6$) para dar agua, nitrógeno, monóxido de carbono y carbono es de -1066.1 kJ/mol. ¿Cuántas kilotoneladas métricas (1 tonelada métrica $= 1$ Mg $= 1 \times 10^6$ g) de TNT proporcionarían una transferencia de energía equivalente a la producida por la combustión del propano de los cinco vagones tanque?

(c) Averigüe la transferencia de energía (en kilotoneladas de TNT) causada por las bombas de fisión nuclear que se dejaron caer sobre Hiroshima y Nagasaki, Japón, en 1945, y la transferencia de energía de las armas de fisión modernas. ¿Cuál se cree que haya sido el arma nuclear más potente detonada hasta la fecha? Compare la energía de las bombas de Hiroshima y Nagasaki con el derrame de propano de Weyauwega. ¿Qué puede concluir acerca de la prudencia de evacuar el pueblo?

(d) Compare la energía que se habría liberado al quemar el propano, contra la energía de un huracán.

Preguntas de repaso

1. Mencione dos leyes enunciadas en este capítulo y explíquelas con sus propias palabras.
2. Para cada uno de los sucesos siguientes, defina un sistema y su entorno y dé la dirección de transferencia de calor:
   (a) Se quema propano en un mechero Bunsen en el laboratorio.
   (b) Gotas de agua, que están sobre la piel después de un chapuzón en el mar, se evaporan.
   (c) Agua, originalmente a 25 °C, se coloca en el congelador de un refrigerador.
   (d) Dos sustancias se mezclan en un matraz que está sobre una mesa de laboratorio. Ocurre una reacción y se desprende calor.
3. ¿Qué valor tiene la entalpía estándar de formación de cualquier elemento en condiciones estándar?
4. Critique las afirmaciones siguientes:
   (a) Una entalpía de formación se refiere a una reacción en la que 1 mol de uno o más reactivos produce cierta cantidad de producto.
   (b) la entalpía estándar de formación del O_2 como gas a 25 °C y una presión de 1 atm es de 15.0 kJ/mol.
5. Explique cómo podría usarse un vaso para café como calorímetro para medir el cambio de entalpía de (a) un cambio de estado y (b) una reacción química.
6. Describa cómo se interconvierte energía de una forma a otra en los procesos siguientes:
   (a) En una celebración del día de la independencia, se enciende un fósforo que a su vez prende la mecha de una luz de bengala que sale disparada y estalla a una altura de 1000 pies.
   (b) Un galón de gasolina se bombea de un depósito subterráneo al tanque de un automóvil, y se consume al manejar durante 25 millas.

Unidades de energía

7. (a) Una rebanada de 2 pulgadas de pastel de chocolate de dos capas de dulce proporciona 1670 kJ de energía. ¿Cuánto es esto en Cal?
   (b) Si llevara una dieta que sólo permite comer 1200 Cal al día, ¿a cuántos joules equivale?
8. La fusión del plomo requiere 5.91 cal por gramo. ¿Cuántos joules se requieren para fundir 1.00 lb (454 g) de plomo?
9. El dióxido de azufre se encuentra en los vinos y en el aire contaminado. Si se quema una muestra de 32.1 g de azufre en aire para dar 64.1 g de SO_2, se liberan 297 kJ de energía. Exprese esta energía en (a) joules, (b) calorías y (c) kilocalorías.
10. Cuando un aparato eléctrico cuyo consumo de potencia es de X watts se opera durante Y segundos, gasta $X \times Y$ J de energía. La unidad de energía que usan las compañías de electricidad en sus facturas mensuales es el *kilowatt hora* (1 kilowatt gastado durante una hora). ¿Cuántos joules hay en 1 kilowatt hora? Si la electricidad cuesta \$0.09 por kilowatt hora, ¿cuánto cuesta por megajoule?
11. Una bombilla de 100 watts se deja encendida 14 h. ¿Cuántos joules de energía se gastan? Si la electricidad cuesta \$0.09 por kW-h, ¿cuánto cuesta dejar encendida la luz 14 h?
12. En un día soleado, la energía solar llega a la superficie terrestre a razón de 4.0 J/(min·cm^2). Suponga que una casa tiene un techo plano cuadrado de 12 m por 12 m. ¿Cuánta energía solar llega a este techo en 1 h? (*Nota:* Es por esto que los techos con pintura que refleja la luz son mejores que los techos negros, sin pintar, en climas cálidos: reflejan la mayor parte de esta energía en lugar de absorberla.)

Capacidad calorífica y capacidad calorífica específica

13. ¿Qué requiere más energía: (a) calentar 15.0 g de agua de 25 °C a 37 °C o (b) calentar 60.0 g de aluminio de 25 °C a 37 °C?
14. Usted sostiene un gramo de cobre en una mano y un gramo de aluminio en la otra. Ambos metales estaban originalmente a 0 °C. (Los dos metales tienen la forma de una esfera pequeña que cabe en la mano.) Si ambos absorben calor con la misma rapidez, cuál alcanzará la temperatura de su cuerpo primero?
15. ¿Cuánta energía térmica se requiere para calentar todo el aluminio de un rollo de papel de aluminio (500. g) de la temperatura ambiente (25 °C) a la temperatura de un horno caliente (250 °C)? Informe su resultado en kilojoules.
16. ¿Cuánta energía térmica se requiere para calentar el agua de una alberca en 1 °C si las dimensiones son 4 pies de profundidad por 20 pies de anchura por 75 pies de longitud? Informe su resultado en megajoules.
17. El etilenglicol, $(CH_2OH)_2$, se usa mucho como anticongelante en automóviles.
    (a) ¿Qué requiere más energía térmica para calentarse de 25.0 °C a 100.0 °C, agua pura o una masa igual de etilenglicol puro?
    (b) Si el sistema de enfriamiento de un automóvil tiene una capacidad de 5.00 cuartos de galón de líquido, compare la cantidad de energía térmica que el líquido del sistema absorbe cuando su temperatura se eleva de 25.0 °C a 100.0 °C, para agua y para etilenglicol. (Las densidades del agua y del etilenglicol son 1.00 g/cm^3 y 1.113 g/cm^3. 1 cuarto de galón = 0.946 L. Informe sus resultados en joules.)
18. Una forma de enfriar una taza de café es sumergir en ella un trozo de aluminio helado. Suponga que un trozo de 20.0 g de aluminio se guarda en el refrigerador a 32 °F (0.0 °C) y luego se deja caer en una taza de café. La temperatura del café baja de 90.0 °C a 75.0 °C. ¿Cuánta energía (en kilojoules) absorbió el trozo de aluminio?
19. Un trozo de hierro (400. g) se calienta en una flama y luego se sumerge en un vaso que contiene 1.00 kg de agua. La temperatura original del agua era de 20.0 °C, pero subió a 32.8 °C después del experimento. ¿Qué temperatura tenía originalmente la barra de hierro caliente?
20. Un trozo de cobre de 192 g se calentó a 100.0 °C en un baño de agua en ebullición y luego se dejó caer en un vaso que contenía 750. mL de agua (densidad = 1.00 g/cm^3) a 4.0 °C. ¿Qué temperatura final tienen el cobre y el agua después de alcanzar el equilibrio térmico?

Transferencias de energía y cambios de estado

21. La energía térmica requerida para fundir 1.00 g de hielo a 0 °C es de 333 J. Si un cubo de hielo tiene una masa de 62.0 g, y una bandeja contiene 20 cubos de hielo, ¿cuánta energía se requiere para fundir una bandeja de cubos de hielo a 0 °C?
22. ¿Cuánta energía (en joules) se requeriría para elevar la temperatura de 1.00 lb de plomo (1.00 lb = 454 g) de la temperatura ambiente (25 °C) a su punto de fusión, 327 °C, y luego fundir el plomo a 327 °C? La capacidad calorífica específica del plomo es de 0.159 J/g·°C, y su entalpía de fusión es de 24.7 J/g.
23. El hidrocarburo benceno, C_6H_6, hierve a 80.1 °C. ¿Qué tanta energía se requiere para calentar 1.00 kg de este líquido de 20.0 °C al punto de ebullición y luego convertir el líquido totalmente en vapor a esa temperatura? (La capacidad calorífica específica del C_6H_6 líquido es de 1.74 J/g·°C, y la entalpía de vaporización es de 395 J/g. Informe su resultado en joules.)
24. Calcule el calentamiento necesario para convertir el agua de cuatro cubos de hielo (60.1 g cada uno) de $H_2O(s)$ a 0 °C en $H_2O(g)$ a 100 °C. La entalpía de fusión del hielo a 0 °C es de 333 J/g y la entalpía de vaporización del agua líquida a 100 °C es de 2260 J/g.
25. El mercurio, cuyo punto de congelación es de −39 °C, es el único metal que es líquido a temperatura ambiente. ¿Qué tanta energía térmica transfiere a su entorno 1.0 mL de mercurio si se enfría de la temperatura ambiente (23.0 °C) a −39 °C y luego se congela? (La densidad del mercurio es de 13.6 g/cm^3; su capacidad calorífica específica es de 0.138 J/g·°C y su entalpía de fusión es de 11 J/g.)
26. En un día muy frío, el hielo puede sublimarse (pasar directamente de sólido a gas sin fundirse). El calor de sublimación es aproximadamente igual a la suma del calor de fusión y el calor de vaporización (vea la pregunta 24). ¿Qué tanta energía térmica en joules se requiere para sublimar 0.1 g de escarcha sobre el cristal de una ventana?
27. Dibuje una gráfica de enfriamiento vapor de agua-agua-hielo.
28. Dibuje una gráfica de calentamiento para la conversión de hielo seco en dióxido de carbono gaseoso.

Cambios de entalpía para reacciones químicas

29. La energía se almacena en el organismo en el trifosfato de adenosina, ATP, que se forma por la reacción entre el difosfato de adenosina, ADP, y el ácido fosfórico.

$$ADP(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow ATP(ac) + H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = +38 \text{ kJ}$$

¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
30. El carburo de calcio, CaC_2, se fabrica reduciendo cal con carbono a alta temperatura. (El carburo se usa a su vez para producir acetileno, una sustancia orgánica importante en la industria)

$$CaO(s) + 3\ C(s) \longrightarrow CaC_2(s) + CO(g) \qquad \Delta H° = +464.8 \text{kJ}$$

¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
31. Un diamante se puede considerar como una supermolécula gigante exclusivamente de carbono en la que casi cada átomo de carbono está enlazado a otros cuatro (← ***pág. 34***). Cuando un cortador de diamantes hiende un diamante, es preciso romper enlaces carbono-carbono. ¿El hendimiento de un diamante es exotérmico o endotérmico? Explique.
32. Cuando la sal de mesa se disuelve en agua, la temperatura baja un poco. Escriba una ecuación química para este proceso, e indique si es exotérmico o endotérmico.
33. Describa en palabras la ecuación termoquímica

$$H_2O(s) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H° = +6.0 \text{ kJ}$$

34. Describa en palabras la ecuación termoquímica

$$HI(\ell) \longrightarrow HI(s) \qquad \Delta H° = -2.87 \text{ kJ}$$

35. Estime $\Delta H°$ para la formación de 2 mol de amoniaco a partir de nitrógeno molecular e hidrógeno molecular. ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? (N_2 tiene un triple enlace.)

36. Estime $\Delta H°$ para la conversión de 1 mol de monóxido de carbono en dióxido de carbono por combinación con oxígeno molecular. ¿Esta reacción es exotérmica o endotérmica? (CO tiene un triple enlace.)

37. ¿Cuál de las cuatro moléculas, HF, HCl, HBr y HI tiene el enlace químico más fuerte?

38. Utilizando energías de enlace, estime $\Delta H°$ para la reacción de hidrógeno molecular con cada uno de los halógenos moleculares gaseosos: flúor, cloro, bromo y yodo. ¿Cuál es la reacción más exotérmica?

Uso de ecuaciones termoquímicas para reacciones químicas

39. El "gasohol", una mezcla de gasolina y etanol, C_2H_5OH, se utiliza como combustible en automóviles. El alcohol libera energía en una reacción de combustión con O_2.

$$C_2H_5OH(\ell) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$$

Si 0.115 g de alcohol desprenden 3.62 kJ cuando se queman a presión constante, calcule la entalpía molar de combustión para el etanol.

40. El fósforo blanco, P_4, se enciende en aire para producir calor, luz y P_4O_{10}

$$P_4(s) + 5\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

Si quemamos 3.56 g de P_4, se desprenderán 85.8 kJ de energía térmica a presión constante. Determine la entalpía molar de combustión del P_4.

41. Se puede crear un "volcán" en el laboratorio con dicromato de amonio (Figura 4.7). Cuando se enciende, el compuesto se descompone en un espectáculo ígneo.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \rightarrow N_2(g) + 4\ H_2O(g) + Cr_2O_3(s)$$

Si la descomposición produce 315 kJ por mol de dicromato de amonio a presión constante, ¿cuánta energía térmica producirán 28.4 g (1.00 onza) del sólido?

42. La reacción de la termita, entre aluminio y óxido de hierro(III),

$$2\ Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2\ Fe(s) \qquad \Delta H° = -851.5\ kJ$$

produce una cantidad tremenda de calor. Si partimos de 10.0 g de Al y un exceso de Fe_2O_3, ¿cuánta energía se desprenderá a presión constante?

43. Cuando se quema madera puede suponerse que la reacción es la combustión de celulosa (fórmula empírica, CH_2O).

$$CH_2O(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(g) \qquad \Delta H° = -425\ kJ$$

¿Cuánta energía se libera cuando un leño de 10 lb se quema totalmente? (Suponga una combustión 100% eficiente por la reacción anterior.)

44. Una planta toma CO_2 y H_2O de su entorno y produce celulosa por el inverso de la reacción del problema anterior. La energía que el proceso requiere proviene del Sol a través de la fotosíntesis. ¿Cuánta energía necesita una planta para sintetizar 100 g de celulosa?

Medición de cambios de entalpía de reacciones: calorimetría

45. Suponga que agrega un pequeño cubo de hielo al agua que está a la temperatura ambiente en un calorímetro (vaso de café). Determine la temperatura final después de que se funde todo el hielo. Suponga que tiene 200 mL de agua a 25 °C y que el cubo de hielo pesa 15.0 g.

46. Se puede usar un calorímetro (vaso de café) para investigar la "reacción de compresa fría", el proceso que ocurre cuando se disuelve en agua nitrato de amonio sólido:

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

se agregan 25.0 g de NH_4NO_3 sólido a 23.0 °C a 250 mL de H_2O a la misma temperatura y se mide ésta una vez que todo el sólido se ha disuelto. La temperatura es de 15.6 °C. Calcule el cambio de entalpía para la reacción de la compresa fría. (*Sugerencia:* Obtenga los kJ/mol de NH_4NO_3.) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

47. ¿Qué tanta energía térmica desprende una reacción en un calorímetro de bomba (Figura 6.16) en el que la temperatura de la bomba y el agua aumenta de 19.50 °C a 22.83 °C? La bomba tiene una capacidad calorífica de 650 J/°C; el calorímetro contiene 320. g de agua. Informe su resultado en kJ.

48. Se quemaron 2.56 g de azufre en un calorímetro de bomba con $O_2(g)$ en exceso. La temperatura aumentó de 21.25 °C a 26.72 °C. La bomba tenía una capacidad calorífica de 923 J/°C y el calorímetro contenía 815 g de agua. Calcule el calor desprendido, por mol de SO_2 formado, durante la reacción

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g).$$

49. Podemos determinar la energía térmica desprendida durante la combustión del carbono realizando la reacción en un calorímetro de bomba. Suponga que quema 0.300 g de C(grafito) en un exceso de $O_2(g)$ para dar $CO_2(g)$.

$$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

La temperatura del calorímetro, que contiene 775 g de agua, aumenta de 25.00 °C a 27.38 °C. La capacidad calorífica de la bomba es de 893 J/°C. ¿Cuánta energía térmica desprende un mol de C?

50. El ácido benzoico, $C_7H_6O_2$, ocurre naturalmente en muchas bayas. Suponga que quema 1.500 g del compuesto en un calorímetro de bomba y la temperatura de éste aumenta de 22.50 °C a 31.69 °C. El calorímetro contiene 775 g de agua, y la bomba tiene una capacidad calorífica de 893 J/°C. ¿Cuánto calor se desprende por mol de ácido benzoico?

Ley de Hess

51. Calcule el cambio de entalpía estándar, $\Delta H°$, para la formación de 1 mol de carbonato de estroncio (el material que produce el color rojo en los fuegos artificiales) a partir de sus elementos.

$$Sr(s) + C(grafito) + \tfrac{3}{2}\ O_2(g) \longrightarrow SrCO_3(s)$$

La información con que se cuenta es

$$Sr(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow SrO(s) \qquad \Delta H° = -592 \text{ kJ}$$

$$SrO(s) + CO_2(g) \longrightarrow SrCO_3(s) \qquad \Delta H° = -234 \text{ kJ}$$

$$C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H° = -394 \text{ kJ}$$

52. Determine el cambio de entalpía estándar para la reacción entre cloruro de plomo(II) y cloro para dar cloruro de plomo(IV).

$$PbCl_2(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PbCl_4(\ell)$$

Se sabe que el $PbCl_2(s)$ se puede formar a partir del metal y $Cl_2(g)$,

$$Pb(s) + Cl_2(g) \longrightarrow PbCl_2(s) \qquad \Delta H° = -359.4 \text{ kJ}$$

y que el $PbCl_4(\ell)$ también se puede formar directamente a partir de los elementos.

$$Pb(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow PbCl_4(\ell) \qquad \Delta H° = -329.3 \text{ kJ}$$

53. Utilizando las reacciones siguientes, calcule el cambio de entalpía estándar para la formación de 1 mol de PbO(s) a partir de plomo metálico y oxígeno gaseoso.

$$PbO(s) + C(\text{grafito}) \longrightarrow Pb(s) + CO(g) \qquad \Delta H° = +106.8 \text{ kJ}$$

$$2\ C(\text{grafito}) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) \qquad \Delta H° = -221.0 \text{ kJ}$$

Si 250 g de plomo reaccionan con oxígeno para formar óxido de plomo(II), ¿cuánta energía térmica (en kJ) se absorbe o desprende?

54. Tres reacciones muy importantes en la industria de los semiconductores son

(a) la reducción de dióxido de silicio a silicio en bruto,

$$SiO_2(s) + 2\ C(s) \longrightarrow Si(s) + 2\ CO(g) \qquad \Delta H° = +689.9 \text{ kJ}$$

(b) la formación de tetracloruro de silicio a partir de silicio en bruto,

$$Si(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g) \qquad \Delta H° = -657.0 \text{ kJ}$$

(c) y la reducción del tetracloruro de carbono a silicio puro con magnesio,

$$SiCl_4(g) + 2\ Mg(s) \longrightarrow 2\ MgCl_2(s) + Si(s) \qquad \Delta H° = -625.6 \text{ kJ}$$

Determine el cambio de entalpía global para la conversión de 1.00 mol de arena (SiO_2) en silicio muy puro.

Entalpías molares estándar de formación

55. La entalpía molar estándar de formación del AgCl(s) es de −127.1 kJ/mol. Escriba una ecuación balanceada para la que la entalpía de reacción sea de −127.1 kJ.

56. La entalpía molar estándar de formación del metanol, $CH_3OH(\ell)$, es de −238.7 kJ/mol. Escriba una ecuación balanceada para la que la entalpía de reacción sea de −238.7 kJ.

57. Para cada uno de los compuestos siguientes, escriba una ecuación balanceada que denote la formación de 1 mol del compuesto. Busque las entalpías molares estándar de formación en el apéndice **J**.

(a) $Al_2O_3(s)$ (b) $TiCl_4(\ell)$ (c) $NH_4NO_3(s)$

58. La entalpía molar estándar de formación de la glucosa, $C_6H_{12}O_6(s)$, es de −1260 kJ/mol. (a) ¿La formación de glucosa a partir de sus elementos es exotérmica o endotérmica? (b) Escriba una ecuación balanceada que denote la formación de glucosa a partir de sus elementos y para la que la entalpía de reacción sea de −1260 kJ.

59. Una reacción importante en la producción de ácido sulfúrico es

$$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$$

También es una reacción clave en la formación de la lluvia ácida a partir del contaminante SO_2. Use los datos de la tabla 6.4 para calcular el cambio de entalpía de la reacción.

60. En la fotosíntesis, la energía del Sol hace que se combinen CO_2 y H_2O para formar O_2 y un compuesto de carbono como el azúcar. En su forma más sencilla, la reacción podría escribirse así:

$$6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell) \longrightarrow 6\ O_2(g) + C_6H_{12}O_6(s)$$

Utilizando las entalpías de formación de la tabla 6.4, (a) calcule la entalpía de reacción y (b) decida si la reacción es exotérmica o endotérmica.

61. El primer paso en la producción de ácido nítrico a partir de amoniaco implica la oxidación del NH_3.

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$

Utilice la información de la tabla 6.4 o del apéndice J para calcular el cambio de entalpía de esta reacción. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

62. Los romanos usaban CaO como mortero en estructuras de piedra. El CaO se mezclaba con agua para dar $Ca(OH)_2$, el cual reaccionaba lentamente con el CO_2 del aire para dar piedra caliza.

$$Ca(OH)_2(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(g)$$

Calcule el cambio de entalpía de esta reacción.

63. Una reacción clave en el procesamiento del uranio para usarlo como combustible en plantas nucleoeléctricas es:

$$UO_2(s) + 4\ HF(g) \longrightarrow UF_4(s) + 2\ H_2O(g)$$

Calcule el cambio de entalpía, $\Delta H°$, para la reacción utilizando los datos de la tabla 6.4, el apéndice J y los siguientes: $\Delta H_f°$ para $UO_2(s)$ = −1085 kJ/mol; $\Delta H_f°$ para $UF_4(s)$ = −1914 kJ/mol.

64. El difluoruro de oxígeno, OF_2, es un gas incoloro muy venenoso que reacciona rápida y exotérmicamente con vapor de agua para producir O_2 y HF.

$$OF_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\ HF(g) + O_2(g) \qquad \Delta H° = -318 \text{ kJ}$$

Con esta información y la tabla 6.4 o el apéndice J, calcule la entalpía molar de formación de $OF_2(g)$.

65. El hierro puede reaccionar con oxígeno para dar óxido de hierro(III). Si calentamos 5.58 g de Fe en O_2 puro para dar $Fe_2O_3(s)$, ¿cuánta energía térmica se transferirá al entorno (a presión constante)?

66. La formación de óxido de aluminio a partir de sus elementos es altamente exotérmica. Si 2.70 g de Al metálico se queman en O_2 puro para dar Al_2O_3, ¿cuánta energía térmica se desprende en el proceso (a presión constante)?

Combustibles químicos

67. Si quiere convertir 56.0 g de hielo (a 0 °C) en agua a 75.0 °C, ¿cuántos gramos de propano (C_3O_8) tendría que quemar para proporcionar la energía necesaria para fundir el hielo y luego calentarlo hasta la temperatura final (a presión constante)?

68. Suponga que quiere calentar su casa con gas natural (CH_4). Suponga que su casa tiene 1800 pies^2 de planta y que los techos están a 8.0 pies de los pisos. El aire de la casa tiene una capacidad calorífica molar de 29.1 J/mol · °C. (El número de moles de aire en la casa se puede obtener suponiendo que la masa molar promedio del aire es de 28.9 g/mol y que la densidad del aire a estas temperaturas es de 1.22 g/L.) ¿Cuántos gramos de metano tendrá que quemar para calentar el aire de 15.0 °C a 22.0 °C?

69. Compañías de todo el mundo buscan constantemente compuestos que puedan sustituir a la gasolina para los automóviles. Tal vez el compuesto más prometedor sea el metanol, CH_3OH, que puede obtenerse de la hulla a un costo relativamente bajo. El alcohol tiene menor contenido energético que la gasolina pero, con su mayor índice de octano, arde de forma más eficiente en los motores de combustión interna. (También aporta menores cantidades de algunos contaminantes del aire.) Compare la energía térmica producida por gramo de CH_3OH y de C_8H_{18} (octano), que es representativo de los compuestos de la gasolina. ΔH_f° para el octano es de −250.1 kJ/mol.

70. Tanto la hidracina como la 1,1-dimetil hidracina pueden reaccionar espontáneamente con O_2 y usarse como combustibles para cohetes.

$$\underset{\text{hidracina}}{N_2H_4(\ell)} + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

$$\underset{\text{1,1-dimetilhidracina}}{N_2H_2(CH_3)_2(\ell)} + 4\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 4\ H_2O(g) + N_2(g)$$

La entalpía molar de formación de la hidracina líquida es de +50.6 kJ/mol, y la de la dimetilhidracina líquida es de +49.2 kJ/mol. Efectúe los cálculos necesarios para decidir cuál de las dos reacciones da más calor por gramo (a presión constante). (Los demás datos de entalpías de formación están en la tabla 6.4.)

71. Los cuatro hidrocarburos con masa molar más baja son metano, etano, propano y butano. Todos se usan mucho como combustibles en nuestra economía. Calcule la energía térmica que transfiere al entorno un gramo de cada uno de esos combustibles y ordénelos según ese valor.

Preguntas generales

72. El calor específico del cobre metálico es de 0.385 J/g·°C, y el del oro, 0.128 J/g·°C. Suponga que coloca 100. g de cada metal, originalmente a 25 °C, en un baño de agua en ebullición a 100 °C. Si ambos metales se calientan al mismo ritmo, cuál muestra llegará primero a los 100 °C?

73. Calcule la capacidad calorífica molar, en J/mol·°C, de los cuatro metales de la tabla 6.1. ¿Qué observación puede hacer acerca de estos valores? ¿Son muy distintos o muy similares? Utilizando esta información, puede calcular la capacidad calorífica en J/g·°C para la plata? (El valor correcto para la plata es de 0.23 J/g·°C.)

74. Suponga que agrega 100.0 g de agua a 60.0 °C a 100.0 g de hielo a 0.00 °C. Parte del hielo se funde y enfría el agua caliente a 0.00 °C. Una vez que la mezcla de hielo/agua ha alcanzado una temperatura uniforme de 0.00 °C, ¿cuánto hielo se ha fundido?

75. La combustión del diborano, B_2H_6, procede según la ecuación

$$B_2H_6(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow B_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell)$$

y se liberan 2166 kJ por mol de $B_2H_6(g)$ (a presión constante). Calcule la entalpía molar de formación del $B_2H_6(g)$ empleando esta información, los datos de la tabla 6.4), y el hecho de que ΔH_f° para $B_2O_3(s)$ es de −1273 kJ/mol.

76. Cuando estimamos ΔH° a partir de energías de enlace suponemos que todos los enlaces entre los mismos dos átomos tienen la misma energía, sin importar en qué molécula ocurran. El propósito de este problema es mostrar que esto es sólo una aproximación. Necesitaremos las siguientes entalpías estándar de formación:

C(g)	$\Delta H^\circ = 716.7$ kJ/mol
CH(g)	$\Delta H^\circ = 596.3$ kJ/mol
CH_2(g)	$\Delta H^\circ = 392.5$ kJ/mol
CH_3(g)	$\Delta H^\circ = 146.0$ kJ/mol
H(g)	$\Delta H^\circ = 218.0$ kJ/mol

(a) ¿Qué energía promedio tienen los enlaces C–H en el metano, CH_4?

(b) Utilizando energías de enlace, estime ΔH° para la reacción

$$CH_4(g) \longrightarrow C(g) + 2\ H_2(g)$$

(c) Si calentamos CH_4 en una flama es posible producir las especies gaseosas reactivas CH_3, CH_2, CH e incluso átomos de carbono, C. Ciertos experimentos dan los siguientes valores de ΔH° para las reacciones que se muestran:

$$CH_3(g) \longrightarrow C(g) + H_2(g) + H(g) \quad \Delta H^\circ = 788.7\ \text{kJ}$$

$$CH_2(g) \longrightarrow C(g) + H_2(g) \quad \Delta H^\circ = 324.2\ \text{kJ}$$

$$CH(g) \longrightarrow C(g) + H(g) \quad \Delta H^\circ = 338.3\ \text{kJ}$$

Para cada reacción, dibuje un diagrama similar a la figura 6.14. Luego calcule la energía *promedio* del enlace C—H en CH_3, CH_2 y CH. Comente cualesquier tendencias que observe.

77. En principio, el cobre podría servir para generar el valioso hidrógeno gaseoso a partir de agua.

$$Cu(s) + H_2O(g) \longrightarrow CuO(s) + H_2(g)$$

(a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?

(b) Si 2.00 g de cobre metálico reaccionan con vapor de agua en exceso a presión constante, ¿cuánta energía térmica se transfiere (bien hacia o desde el sistema) en la reacción?

78. El P_4 se enciende en aire para dar P_4O_{10} y una gran transferencia de energía térmica al entorno. Ésta es una reacción importante, ya que el óxido de fósforo se puede tratar con agua

para dar ácido fosfórico que se usa en la fabricación de detergentes, dentífricos, bebidas no alcohólicas y otros productos de consumo. En Estados Unidos se producen unas 500,000 toneladas inglesas de fósforo elemental. Si oxidamos sólo 1 ton de P_4 (9.08×10^5 g) al óxido, ¿cuánta energía térmica (en kJ) se desprende a presión constante?

79. Conocemos los cambios de entalpía de las reacciones siguientes:

$$2\ C(\text{grafito}) + 2\ H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g) \qquad \Delta H° = +52.3\ kJ$$
$$C_2H_4Cl_2(\ell) \longrightarrow Cl_2(g) + C_2H_4(g) \qquad \Delta H° = +217.5\ kJ$$

Calcule la entalpía molar de formación del $C_2H_4Cl_2(\ell)$.

80. Dada la siguiente información y los datos de la tabla 6.4, calcule la entalpía molar de formación de la hidracina líquida, N_2H_4.

$$N_2H_4(\ell) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g) \quad \Delta H° = -534\ kJ$$

81. La combinación de coque y vapor de agua produce una mezcla llamada gas de carbón que puede servir como combustible o como materia prima para otras reacciones. Si suponemos que el coque se puede representar con grafito, la ecuación para la producción de gas de carbón es

$$2\ C(s) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$

Determine el cambio de entalpía estándar de esta reacción a partir de las siguientes entalpías estándar de reacción:

$$C(s) + H_2O(s) \longrightarrow CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = +131.3\ kJ$$
$$CO(g) + H_2O(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2(g) \qquad \Delta H° = -41.2\ kJ$$
$$CH_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow 3\ H_2(g) + CO(g) \quad \Delta H° = +206.1\ kJ$$

82. Hace unos años Texas City, Texas, fue devastada por la explosión de un barco cargado con nitrato de amonio, que iba a usarse como fertilizante. Cuando se calienta, el nitrato de amonio puede descomponerse exotérmicamente para dar N_2O y agua.

$$NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2\ H_2O(g)$$

Si el calor de esta reacción exotérmica no escapa, se generan temperaturas más altas y el nitrato de amonio puede descomponerse explosivamente para dar N_2, H_2O y O_2.

$$2\ NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2\ N_2(g) + 4\ H_2O(g) + O_2(g)$$

Si hay materiales oxidables presentes, puede haber incendios, como sucedió en Texas City. Utilizando la información del apéndice J, conteste lo siguiente.

(a) ¿Cuánta energía térmica se desprende (a presión constante y condiciones estándar) en la primera reacción?

(b) Si 8.00 kg de nitrato de amonio explotan (segunda reacción), ¿cuánta energía térmica se desprende (a presión constante y condiciones estándar)?

83. El uranio 235 se usa como combustible en plantas nucleoeléctricas. Puesto que el uranio natural sólo contiene una pequeña cantidad de este isótopo, el combustible debe enriquecerse en uranio 235 para poderse usar. Para ello, el óxido de uranio(IV) se convierte primero en un compuesto gaseoso, UF_6, y los isótopos se separan empleando una técnica de difusión de gases. Algunas reacciones clave son

$$UO_2(s) + 4\ HF(g) \longrightarrow UF_4(s) + 2\ H_2O(g)$$
$$UF_4(s) + F_2(g) \longrightarrow UF_6(g)$$

¿Cuánta energía térmica (a presión constante) implicaría la producción de 225 ton de $UF_6(g)$ a partir de UO_2? (1 ton = 9.08×10^5 g). Se necesitan estas entalpías estándar de formación:

$$\Delta H_f^\circ[UO_2(s)] = -1085\ kJ/mol$$
$$\Delta H_f^\circ[UF_4(s)] = -1914\ kJ/mol$$
$$\Delta H_f^\circ[UF_6(g)] = -2147\ kJ/mol$$

84. Un método para producir H_2 a gran escala es el siguiente ciclo químico.

Paso 1: $SO_2(g) + 2\ H_2O(g) + Br_2(g) \longrightarrow H_2SO_4(\ell) + 2\ HBr(g)$

Paso 2: $H_2SO_4(\ell) \longrightarrow H_2O(g) + SO_2(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$

Paso 3: $2\ HBr(g) \longrightarrow H_2(g) + Br_2(g)$

Utilizando la tabla de entalpías estándar de formación del apéndice J, calcule $\Delta H°$ para cada paso. Escriba la ecuación para el proceso global, con su cambio de entalpía. ¿El proceso global es exotérmico o endotérmico?

85. Una reacción de la conversión de menas de hierro en el metal es

$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO_2(g)$$

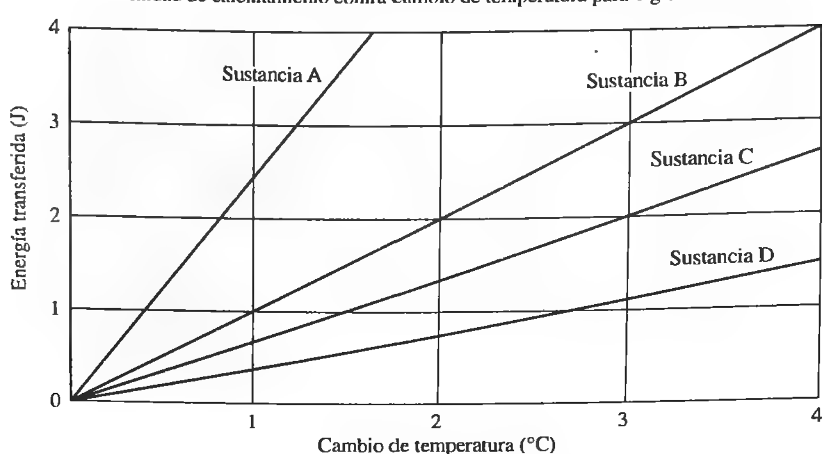
Calcule el cambio de entalpía estándar para esta reacción a partir de las siguientes reacciones de óxidos de hierro con CO:

$$3\ Fe_2O_3(s) + CO(g) \longrightarrow 2\ Fe_3O_4(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = -47\ kJ$$
$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g) \qquad \Delta H° = -25\ kJ$$
$$Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow 3\ FeO(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H° = +19\ kJ$$

Aplicación de conceptos

86. Con base en su experiencia, cuando el hielo se funde para dar agua líquida ¿el proceso es exotérmico o endotérmico (respecto al hielo)? Cuando agua líquida se congela a 0 °C, ¿el proceso es exotérmico o endotérmico (respecto al agua líquida)?

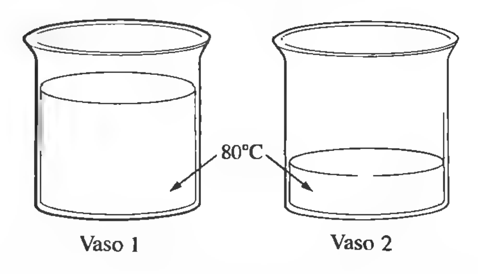
87. Usted levanta un paquete de seis latas de refresco del piso, pero se le resbala y cae sobre su pie. Comente acerca del trabajo y la energía que intervienen en esta secuencia. ¿Qué formas de energía intervienen y en qué etapas del proceso?



88. Considere la gráfica de arriba. ¿Cuál sustancia tiene mayor capacidad calorífica específica?

89. Con base en la gráfica de arriba, ¿cuánto calor tendría que transferirse a 10 g de la sustancia B para elevar su temperatura de 35 °C a 38 °C?

90. La figura que sigue muestra dos vasos idénticos con distintos volúmenes de agua a la misma temperatura.



¿El contenido de energía térmica del vaso 1 es mayor, menor o igual que el del vaso 2? Explique su razonamiento.

91. Si se transfiriera la misma cantidad de energía térmica a cada vaso de la pregunta 90, ¿la temperatura del vaso 1 sería mayor, menor o igual que la del vaso 2? Explique su razonamiento.

92. La termoquímica a veces causa confusión porque se usan varios términos para el cambio de entalpía. Por ejemplo, entalpía de combustión, entalpía de formación, entalpía de reacción y entalpía de descomposición. ¿Qué es similar en todas estas situaciones? ¿Qué es diferente?

93. En este capítulo usamos los términos ΔH_f° y ΔH° para denotar un cambio de entalpía. ¿Qué es similar y qué es diferente respecto a los cambios de entalpía que representan?

94. Considere la siguiente ecuación:

$$S(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -791\ kJ$$

y el valor de entalpía para $SO_3(g)$ que se da en la tabla 6.4. ¿Por qué son diferentes los valores de entalpía?

95. Un estudiante tenía cinco vasos, cada uno de los cuales contenía 100. mL de NaOH(ac) 0.500 M y todos a temperatura ambiente (20.0 °C). El estudiante planeaba añadir una cantidad cuidadosamente pesada de ácido ascórbico, $C_6H_8O_6$, sólido a cada vaso, agitar hasta disolverlo y medir el aumento de temperatura. Después del cuarto experimento, el estudiante fue interrumpido y tuvo que irse. La tabla de datos quedó así:

Experimento	Masa de ácido ascórbico (g)	Temperatura final (°C)
1	2.20	21.7
2	4.40	23.3
3	8.81	26.7
4	13.22	26.6
5	17.62	—

(a) Prediga la temperatura que el estudiante habría observado en el experimento 5. Explique su predicción.
(b) Para cada experimento indique cuál es el reactivo limitante, el hidróxido de sodio o el ácido ascórbico.
(c) Cuando el ácido ascórbico reacciona con NaOH, ¿cuántos iones hidrógeno intervienen? ¿Uno, como en el caso de HCl? ¿O dos, como en el caso del H_2SO_4? ¿O tres, como en el caso de H_3PO_4? Explique claramente cómo puede saberlo, con base en los datos de calorimetría del estudiante.

96. Dos estudiantes hacen un experimento (más bien peligroso, ¡no lo intente!) en su laboratorio casero con limpiador de desagües (Drano, un sólido) y limpiador de inodoros (The Works, una solución líquida). Los estudiantes colocan una cucharada (cda) de Drano en cada uno de cuatro vasos de espuma de poliuretano para café y disuelven el sólido en media taza de agua. Luego se van a almorzar. Cuando regresan, miden la temperatura de la solución en cada uno de los cuatro vasos y observan que es de 22.3 °C. Luego colocan en cuatro vasos vacíos 1, 2,

3 y 4 cucharadas (cdas) de The Works. A cada vaso añaden suficiente agua para que el volumen total sea de 4 cucharadas. Después de unos minutos miden la temperatura de cada vaso y ven que es de 22.3 °C. Por último, los dos estudiantes toman los vasos de The Works y los vierten cada uno en un vaso de solución de Drano, y miden la temperatura durante un periodo de unos cuantos minutos. Sus resultados se informan en la tabla siguiente.

Núm. de experim.	Volumen de The Works (cdas)	Temperatura máxima (°C)
1	1	28.0
2	2	33.6
3	3	39.3
4	4	39.4

Analice estos resultados e interprételos en términos de la termoquímica y la estequiometría de la reacción. ¿La reacción es exotérmica o endotérmica? ¿Por qué se transfiere más energía en algunos casos que en otros? En cada experimento, ¿cuál reactivo, Drano o The Works, es limitante? ¿Por qué las temperaturas finales son casi iguales en los experimentos 3 y 4? ¿Qué puede concluir acerca de la relación estequiométrica entre los dos reactivos?

CAPÍTULO

7 Principios de reactividad II: direccionalidad de las reacciones químicas

En un alto horno como en el que se produjo el hierro fundido que se muestra aquí, la oxidación del carbono a monóxido de carbono y dióxido de carbono se acopla a la reducción de óxidos de hierro a hierro. La reducción de una mena de hierro a hierro no ocurriría por sí sola, pero cuando se acopla a la oxidación del carbono, que ocurre fácilmente, se puede efectuar la reducción. ● ¿Qué reacciones ocurren en un alto horno? ¿A qué temperaturas producen hierro esas reacciones? Estas preguntas se contestan en el problema sinóptico del final del capítulo. *(Cortesía Bethlehem Steel Corporation)*

Algunas reacciones químicas se inician tan pronto como los reactivos entran en contacto y continúan hasta que se consume totalmente por lo menos uno de los reactivos (el reactivo limitante). Deje caer un trozo limpio de potasio en agua y reaccionará violentamente. Saltarán chispas, y se verá una flama púrpura característica de las sales de potasio muy calientes. Otras reacciones ocurren con mucha mayor lentitud, pero de todos modos los reactivos se convierten totalmente en productos. Un ejemplo es la reacción del hierro con el oxígeno a la temperatura ambiente. Después de muchos años y suficiente desprendimiento de escamas de óxido de hierro(III) de su superficie, un trozo de hierro expuesto al aire se oxidará hasta desaparecer. Otras reacciones son todavía más lentas a la temperatura ambiente, pero no obstante los reactivos se convierten poco a poco en productos. Por ejemplo, la gasolina reacciona tan lentamente con el aire a temperatura ambiente que puede almacenarse durante periodos largos, pero si la temperatura se eleva por una chispa o flama, el vapor de gasolina arde con rapidez y se convierte prácticamente todo en CO_2 y H_2O.

Si cuando al parecer una reacción ha terminado *los productos predominan sobre los reactivos*, decimos que esa reacción es un **sistema que favorece a los productos.** Ejemplos de ello son la reacción del potasio con el agua, la corrosión del hierro y la combustión de la gasolina. Si un sistema favorece a los productos, casi todos los reactivos se convertirán tarde o temprano en productos sin intervención externa continua, aunque "tarde o temprano" podría implicar un tiempo muy, muy largo. (La rapidez con que los reactivos se convierten en productos es el tema del capítulo 12, Principios de reactividad III: cinética química.)

El término "favorece a los productos" se refiere a reacciones de las que suele decirse que son "espontáneas"; mucha gente usa los dos términos indistintamente. Preferimos el primero porque algunas reacciones sí se inician espontáneamente pero sólo producen cantidades muy pequeñas de productos. El primer término describe claramente una situación en la que los productos predominan sobre los reactivos.

Hay otras reacciones que prácticamente no tienen tendencia a ocurrir por sí solas. (Ejemplos de ello son las reacciones para las que escribimos "N.R." o "no reaccionan" en el capítulo 4.) Por ejemplo, el nitrógeno y el oxígeno han coexistido en la atmósfera terrestre durante al menos mil millones de años sin que se acumulen concentraciones apreciables de óxidos de nitrógeno como N_2O, NO o NO_2. (La concentración de N_2 en la atmósfera es más de dos millones de veces la del N_2O, el óxido de nitrógeno más abundante.) Asimismo, han existido depósitos de sal (NaCl) en la Tierra durante millones de años sin formar los elementos Na y Cl_2. Llamamos **sistemas que favorecen a los reactivos** a los *sistemas químicos en los que poco o nada de los reactivos se convierte en productos*. Un sistema que favorece a los reactivos siempre implica una transformación que es exactamente lo opuesto de la transformación que ocurre en un sistema que favorece a los productos. Por ejemplo, Na(s) + Cl_2(g) reaccionan para formar NaCl(s), pero NaCl(s) no reacciona en la dirección opuesta para formar Na(s) + Cl_2(g). Los reactivos de un sistema que favorece a los reactivos no se transforman en cantidades apreciables de productos, a menos que haya alguna intervención externa continua.

¿Qué queremos decir con intervención externa continua? Por lo regular es algún flujo de energía. Por ejemplo, si se proporciona suficiente energía a N_2 y O_2 para mantenerlos a una temperatura muy alta, se pueden formar cantidades pequeñas pero significativas de NO a partir del aire. Tales temperaturas elevadas existen en los rayos, en las plantas termoeléctricas y en los motores de los automóviles. El gran número de automóviles y plantas termoeléctricas puede producir suficiente NO y otros óxidos de nitrógeno para causar importantes problemas de contaminación atmosférica. La sal puede descomponerse en sus elementos si se le calienta continuamente para mantenerla fundida y se le pasa una corriente eléctrica para separar los iones y formar los elementos:

El aire en las inmediaciones de un rayo se puede calentar lo suficiente para que un poco de nitrógeno y oxígeno se combinen para formar NO, pero esto sólo sucede mientras existe el rayo. Puede ocurrir una reacción similar en el motor de un automóvil, pero aquí también sólo una fracción pequeña del aire se convierte en óxidos de nitrógeno, y sólo mientras la temperatura es elevada.

$$2\,\mathrm{NaCl}(\ell) \xrightarrow{\text{electricidad}} 2\,\mathrm{Na}(\ell) + \mathrm{Cl_2(g)}$$

En cada caso, puede obligarse a un sistema que favorece a los reactivos a formar productos si se aporta energía continuamente. Esto contrasta con la situación de un sistema que favorece a los productos como la combustión de la gasolina, que sólo requiere una breve chispa para iniciar la reacción. Una vez iniciada, la combustión de la gasolina continúa por sí sola sin un aporte externo de energía.

7.1 PROBABILIDAD Y REACCIONES QUÍMICAS

La mayor parte de las reacciones exotérmicas favorecen los productos a la temperatura ambiente, así que podemos usarlas para producir sustancias que nos gustaría tener. La razón por la que las reacciones exotérmicas suelen favorecer a los productos es muy similar a la razón por la que hay una transferencia unidireccional de energía de una muestra más caliente a una más fría (← *pág. 223*). Cuando ocurre una reacción exotérmica, se transfiere energía al entorno, como se aprecia en la figura 7.1 para la reacción entre el potasio y el agua. La energía potencial química que está almacenada en enlaces entre relativamente pocos átomos y moléculas (los reactivos), se distribuye entre muchos más átomos y moléculas al calentarse el entorno (y los productos). Puesto que hay muchos más átomos, moléculas y iones en el entorno que en los reactivos y productos, siempre se cumple que después de una reacción exotérmica la energía está distribuida más aleatoriamente —dispersa entre muchas más partículas— que antes.

Pero, ¿por qué se favorece la dispersión de energía? La respuesta está en la probabilidad. Es mucho más probable que la energía esté dispersa a que esté concentrada. Para entender mejor la dispersión de energía y la probabilidad, consideremos el caso hipotético de una muestra muy pequeña de materia que consiste en dos átomos, A y B, y suponga que esta muestra contiene dos unidades de energía, cada una denotada por *. Hay tres formas de distribuir la energía entre los dos átomos: el átomo A podría tener las dos unidades de energía; el átomo A y el B podrían tener una cada uno; o el átomo B podría tener las dos. Designamos estas situaciones como A^{**}, A^*B^* y B^{**}.

Supongamos ahora que los átomos A y B entran en contacto con otros dos átomos, C y D, que no tienen energía. Consideremos las posibilidades para distribuir las dos unidades de energía entre los cuatro átomos. Hay diez: A^{**}, A^*B^*, A^*C^*, A^*D^*, B^{**}, B^*C^*, B^*D^*, C^{**}, C^*D^* y D^{**}. Sólo tres de éstas (A^{**}, A^*B^* y B^{**}) tienen toda la energía en los átomos A y B, que era la situación inicial. Cuando los cuatro átomos están en contacto, hay siete posibilidades de diez, de que algo de energía se haya trans-

Figura 7.1 Reacción que favorece a los productos. El potasio reacciona exotérmicamente con el agua para dar hidrógeno gaseoso y una solución de hidróxido de potasio. Al igual que ésta, muchas reacciones se inician tan pronto como los reactivos entran en contacto, y continúan hasta que se consumen uno o más reactivos. Decimos que reacciones como ésta "favorecen a los productos". *(C.D. Winters)*

ferido de A y B a C y D. Por tanto, hay una probabilidad del 70% de que la energía se habrá dispersado entre más átomos que los dos originales A y B. Cuando ocurre esta dispersión de energía, decimos que los átomos A. B, C y D han pasado de una situación en la que la energía estaba ordenada a una en la que está más desordenada.

El problema de desafío conceptual PC-7.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejercicio 7.1 Probabilidad de dispersión de la energía

Suponga que tiene tres unidades de energía para distribuirlas entre dos átomos, A y B. Denote cada posible distribución. Suponga ahora que los átomos A y B entran en contacto con tres átomos más, C, D y E. A partir de las posibles distribuciones de la energía entre los cinco átomos, calcule la probabilidad de que toda la energía permanezca confinada en los átomos A y B.

La probabilidad de que la energía se desordene se vuelve abrumadora cuando intervienen números grandes de átomos o moléculas. Por ejemplo, supongamos que los átomos A y B han entrado en contacto con un mol de otros átomos. Todavía habría sólo tres distribuciones en las que toda la energía está asociada a los átomos A y B, pero habría muchísimas más distribuciones (más de 10^{47}) en las que toda la energía se habría transferido a otros átomos. En tal caso es virtualmente cierto que la energía se transferirá. *Si la energía puede dispersarse* entre un número mucho mayor de partículas, *se dispersará.*

Así como la energía concentrada tiende a dispersarse, la materia concentrada también tiende a dispersarse, a menos que haya algo que lo impida. Por ejemplo, en un gas a temperatura ambiente sólo fuerzas débiles atraen las moléculas unas a otras. Supongamos que una muestra de gas argón se confina en un matraz que está conectado por medio de una llave de paso a un segundo matraz de igual tamaño del cual se han eliminado todas las moléculas de gas (Figura 7.2). ¿Qué sucederá si la llave se abre? ¡Juuush! El argón confinado se expandirá hasta ocupar todo el volumen disponible.

Recuerde que para la misma cantidad de sustancia o número de partículas, una mayor energía térmica corresponde a una temperatura más alta. Por tanto, una sustancia a mayor temperatura tiene más energía por partícula en promedio. La dispersión de la energía entre un mayor número de partículas corresponde a la transferencia de energía de una sustancia que está a una temperatura más alta, a otra que está a una temperatura más baja.

La dispersión del gas se puede analizar de la misma forma que la dispersión de energía. Supongamos que un solo átomo de argón ocupa el sistema de dos matraces con la llave de paso abierta. El átomo se moverá por el interior de un matraz hasta que le atine a la abertura hacia el otro matraz; luego ocupará el segundo matraz durante un rato antes de regresar al primero. Puesto que los volúmenes son iguales y el movimiento del átomo de argón es aleatorio, pasará la mitad del tiempo en cada matraz, en promedio. Hay una probabilidad de 1/2 de que el átomo esté en el matraz A, y 1/2 de que esté en el matraz B. Consideremos ahora dos átomos dentro del mismo sistema de dos matraces. Hay cuatro distribuciones igualmente probables, como se

Las conclusiones que se sacan acerca de la dispersión de los átomos de argón en este párrafo aplican en general a las partículas de un gas, sean átomos o moléculas.

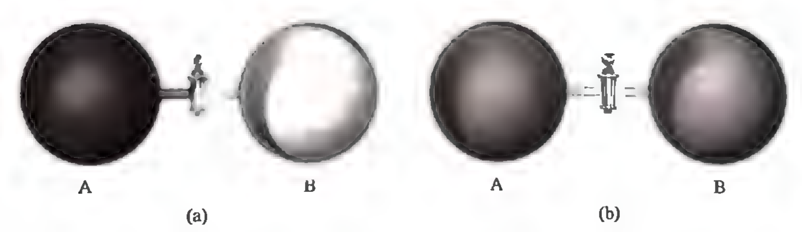


Figura 7.2 Expansión de un gas. Éste es un proceso muy probable. (a) Un gas está confinado en un matraz, A. No hay átomos ni moléculas de gas en el matraz B. (b) Cuando se abre la válvula entre los dos matraces, las partículas de gas entran rápidamente en el matraz B y finalmente se distribuyen de manera uniforme en ambos matraces.

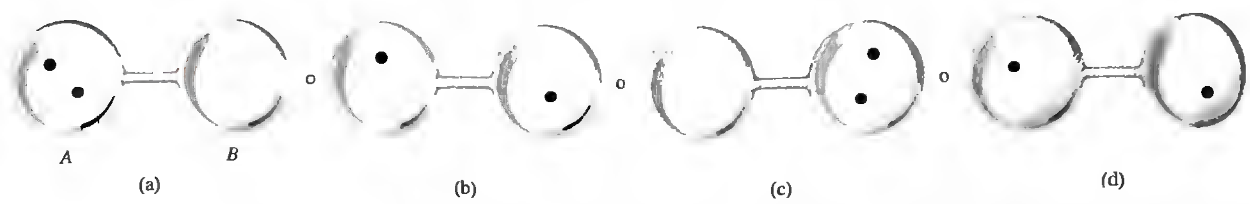


Figura 7.3 Expansión de gases y probabilidad. Cuando dos moléculas ocupan dos matraces de igual volumen puede haber cuatro acomodos diferentes pero igualmente probables.

La baja probabilidad de que una gran cantidad de energía esté asociada a sólo unas pocas partículas, hace valiosa una sustancia que tiene mucha energía potencial química, como la hulla, el petróleo y el gas natural llamados "recursos energéticos" y a veces nos peleamos por ellos a causa de su energía concentrada.

Los átomos o moléculas de un material que es sólido a temperatura ambiente (como el matraz de vidrio) no se dispersan porque hay fuerzas de atracción intensas entre ellos. Su tendencia a dispersarse se hace más obvia si se eleva tanto la temperatura que pueden vaporizarse.

El problema de desafío conceptual PC-7.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

muestra en la figura 7.3, pero sólo en una de ellas los dos átomos están en el matraz A. Así pues, la probabilidad de que ambos átomos estén en el matraz A es de 1/4 o $(1/2)^2$. Si hace un diagrama similar, podrá verificar que en el caso de tres átomos hay ocho distribuciones, y sólo en una de ellas los tres átomos están en el matraz A, lo que da una probabilidad de 1/8 o $(1/2)^3$. En general (con la llave abierta), la probabilidad de que todos los átomos de argón estén en el matraz A es $(1/2)^n$, donde n es el número de átomos.

A medida que aumenta el número de partículas, la probabilidad de que todas estén en el mismo matraz (un estado más ordenado) se vuelve extremadamente pequeña. Si hubiera un mol de gas presente, la probabilidad de que todas las partículas estuvieran en el matraz A sería tan increíblemente pequeña que hay una certeza absoluta de que muchas partículas pasarán del matraz A al matraz B. Este sistema de dos matraces es un ejemplo muy sencillo de sistema que favorece a los productos: la distribución final con gas en ambos matraces es mucho más probable que la inicial, así que el proceso ocurre por iniciativa propia. Por otra parte, si quisiéramos invertir el proceso concentrando todas las partículas en el matraz A, necesitaríamos una influencia externa continua, como una bomba; la bomba podría realizar trabajo sobre el gas para obligarlo a adoptar una distribución altamente improbable. El trabajo efectuado por la bomba se almacenaría en el gas y podría utilizarse después con algún otro fin.

Para resumir, hay dos razones por las que el estado final de un sistema puede ser más probable que el inicial: que la energía esté dispersa en un mayor número de átomos, moléculas o iones, y que los átomos y moléculas mismos estén más desordenados. Si ocurren las dos cosas, la reacción definitivamente favorecerá a los productos, ya que tanto los productos como la distribución de energía serán más probables. Si sólo ocurre una de las dos cosas, se necesitará información cuantitativa para decidir cuál efecto es mayor. El resto de este capítulo está dedicado a obtener dicha información cuantitativa. Si un proceso no distribuye ni materia ni energía, favorecerá a los reactivos: las sustancias iniciales persistirán sin importar qué tanto tiempo esperemos.

7.2 MEDICIÓN DE DISPERSIÓN O DESORDEN: ENTROPÍA

La ecuación $\Delta S = q/T$ sólo aplica a procesos que ocurren a temperatura y presión constantes. Un ejemplo de tal proceso sería la fusión del hielo a 0 °C y presión atmosférica normal. Sin embargo, si el cambio de temperatura es muy pequeño, la ecuación sigue siendo aceptablemente válida. Si una sustancia se calienta en incrementos pequeños, la ecuación es precisa.

La dispersión o desorden de una muestra de materia se denomina **entropía** y se denota por S. Resulta que es posible medir cambios de entropía con un calorímetro, el mismo instrumento que se usa para medir el cambio de entalpía cuando ocurre una reacción. Cuando se transfiere energía a la materia en incrementos muy pequeños, de modo que el cambio de temperatura es muy pequeño, el cambio de entropía se puede estimar como la energía térmica transferida dividida entre la temperatura,

$$\Delta S = q/T$$

En la ecuación $\Delta S = q/T$ es necesario utilizar lo que se conoce como **escala de temperatura absoluta:** la *escala en la que el cero de temperatura es la tempera-*

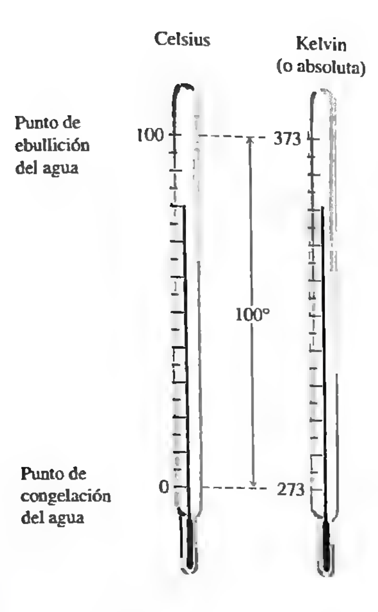


Figura 7.4 **Escalas de temperatura.** El cero de la escala de temperatura Celsius es diferente del cero de la escala absoluta (Kelvin). El cero en la escala absoluta es la temperatura más baja posible (0 K o −273.15 °C). El símbolo de la unidad de temperatura absoluta es sólo K, sin el signo de grado. También, los tamaños del kelvin y del grado Celsius son iguales, por lo que los cambios de temperatura calculados en ambas escalas son iguales.

tura más baja posible. La unidad de temperatura en la escala absoluta se llama kelvin y su símbolo es K. La relación entre la escala absoluta y la escala Celsius se muestra en la figura 7.4. El kelvin tiene la misma magnitud que el grado Celsius (← *pág. 8*) así que cuando calculamos ΔT restando una temperatura a otra el resultado es el mismo en las dos escalas, aunque los números en cuestión sean diferentes. En general se acepta que la temperatura más baja posible es −273.15 °C. Esto implica que si t °C representa una temperatura en la escala Celsius y T K representa esa temperatura en la escala absoluta,

$$T = t + 273.15$$

Así, 25.00 °C (una temperatura ambiente típica) es lo mismo que 298.15 K, porque 25.00 + 273.15 = 298.15.

La escala de temperatura absoluta también se denomina **escala de temperatura Kelvin** o **escala de temperatura termodinámica.** Su origen se describe en la sección 14.2. El kelvin es la unidad de temperatura convenida internacionalmente (Apéndice C). Excepto cuando se calculan diferencias de temperatura, se debe usar el kelvin en todos los cálculos en que interviene la temperatura.

Ejercicio 7.2 La importancia de la temperatura absoluta

Considere qué sucedería si se usara la escala de temperatura Celsius al calcular el cambio de entropía con $\Delta S = q/T$. Suponga, por ejemplo, que se transfiriera energía a $H_2O(s)$ a una temperatura 10° por debajo de su punto de fusión y quisiéramos calcular el cambio de entropía. ¿El valor calculado concordaría con el hecho de que la transferencia de energía térmica *a* una muestra aumenta su entropía?

Ejercicio 7.3 Cálculo de cambios de temperatura

Utilice álgebra para demostrar que siempre debe obtenerse el mismo valor cuando se calcula ΔT usando la escala de temperatura Celsius o la absoluta. Use T K para representar una temperatura absoluta y t °C para representar una temperatura Celsius Dada la ecuación $T = t + 273.15$, demuestre que $T_2 - T_1 = t_2 - t_1$.

Para ver que las diferencias de temperatura calculadas son iguales sea que se usen temperaturas Celsius o absolutas, calcule ΔT para un incremento de temperatura de 0.00 °C a 25.00 °C. En un caso calcula (25.00 − 0.00) = 25.00. En el otro caso calcula (298.15 − 273.15) = 25.00. Puesto que los valores calculados de ΔT son iguales en ambas escalas de temperatura, puede usarse cualquier escala en ecuaciones como $q = c \times m \times \Delta T$ ***(pág. 228).***

La ecuación $\Delta S = q/T$ puede servir para determinar la cantidad real de entropía de cualquier muestra de materia a cualquier temperatura, si suponemos que en un cris-

Retrato de un científico • *Ludwig Boltzmann (1844–1906)*

Ludwig Boltzmann fue un matemático austriaco que nos dio la útil interpretación de la entropía como probabilidad (y quien también realizó mucho del trabajo sobre la teoría cinética de los gases). En su tumba en Viena está grabada su ecuación que relaciona la entropía y el "caos",

$$S = k \log W$$

(donde k es una constante fundamental de la Naturaleza, llamada ahora constante de Boltzmann, y log denota un logaritmo natural, que estamos acostumbrados a escribir como *ln*). Boltzmann usó el símbolo W para representar lo que llamó probabilidad termodinámica: el número de diferentes maneras de acomodar átomos o moléculas en la nanoescala, todas las cuales corresponden al mismo estado en la macroescala. Por tanto, su ecuación nos dice que si sólo hay unas cuantas formas de acomodar los átomos de una sustancia —es decir, si sólo hay unos cuantos lugares en los que podemos poner nuestros átomos o moléculas— la entropía es baja. Por otra parte, la entropía es alta si hay muchos acomodos posibles ($W >> 1$), es decir, si el nivel de caos o desorden es alto.

Lápida de Boltzmann. *(University of Cincinnati)*

Aunque es imposible enfriar algo hasta el cero absoluto, es posible acercarse mucho, y hay formas de estimar el desorden que ya existe en una sustancia cerca de 0 K; por ello, es posible obtener valores de entropía exactos para muchas sustancias.

El proceso de introducir pequeñas cantidades de energía, calcular un incremento de entropía y luego sumar todos esos pequeños incrementos de entropía se efectúa en la práctica midiendo la capacidad calorífica de una sustancia en función de la temperatura y utilizando luego cálculo integral para calcular la integral de la función q/T entre los límites de 0 K y la temperatura deseada.

tal perfecto a la temperatura del cero absoluto (0 K o −273.15 °C) hay el mínimo de desorden. Un cristal perfecto es uno en el que cada partícula en la nanoescala está en la posición exactamente correcta de la red cristalina. No hay huecos ni discontinuidades. Puesto que al descender la temperatura baja el movimiento molecular, es razonable esperar que a la temperatura más baja posible el movimiento y por tanto el desorden sean mínimos. Por ello, es lógico asignar el cero de la escala de entropía para cada sustancia como un cristal perfecto de esa sustancia a 0 K. Si comenzamos lo más cerca posible al cero absoluto e introducimos repetidamente cantidades pequeñas de energía, podremos determinar un cambio de entropía para cada pequeño incremento de temperatura. Estos cambios de entropía pueden sumarse entonces para dar la entropía total (o absoluta) de una sustancia a cualquier temperatura deseada.

Los resultados de tales mediciones para varias sustancias a 298.15 K se dan en la tabla 7.1. Éstos son valores de entropía molar estándar, así que aplican a 1 mol de cada sustancia a la presión estándar de 1 bar y la temperatura especificada de 25 °C. Las unidades son joules por kelvin por mol (J/K·mol). Puesto que la escala de entropía tiene un cero real, los valores de la tabla 7.1 no se miden en relación con los elementos en su forma más estable en condiciones de estado estándar. Es posible determinar entropías absolutas para los elementos y para los compuestos. Esta situación es diferente de la de las entalpías molares estándar de formación *(⟸ Tabla 6.4, pág. 253)*, donde no hay valores para los elementos.

Reglas cualitativas para la entropía

Podemos hacer algunas generalizaciones útiles con base en los ejemplos de la tabla 7.1.

- ***Las entropías de los gases son generalmente mucho más grandes que las de los líquidos, que a su vez por lo común son más grandes que las de los***

TABLA 7.1 Algunos valores de entropía molar estándar a 298.15 K*

Compuesto o elemento	Entropía, $S°$(J/K·*mol*)	Compuesto o elemento	Entropía, $S°$(J/K·*mol*)	Compuesto o elemento	Entropía, $S°$(J/K·*mol*)
C(grafito)	5.740	Ar(g)	154.7	Cl_2(g)	223.036
C(g)	158.096	H_2(g)	130.684	Br_2(ℓ)	152.2
CH_4(g)	186.64	O_2(g)	205.138	I_2(s)	116.135
C_2H_6(g)	229.60	N_2(g)	191.61	NaCl(s)	72.8
C_3H_8(g)	269.9	H_2O(g)	188.825	NaF(s)	51.5
CH_3OH(ℓ)	126.8	H_2O(ℓ)	69.91	MgO(s)	26.94
CO(g)	197.674	NH_3(g)	192.45	$MgCO_3$(s)	65.854
CO_2(g)	213.74	HCl(g)	186.908		
Ca(s)	41.42	F_2(g)	202.78		

*Tomado de "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", 1982.

sólidos. En un sólido las partículas sólo pueden vibrar alrededor de sus posiciones en la red. Cuando un sólido funde, sus partículas pueden moverse más libremente, y la entropía molar aumenta. Cuando un líquido se vaporiza, las restricciones de posición debidas a las fuerzas entre las partículas casi desaparecen, y hay otro incremento grande de entropía (Figura 7.5). Por ejemplo, las entropías (en J/K·mol) de los halógenos I_2(s), Br_2(ℓ) y Cl_2(g) son 116.1, 152.2 y 223.0. Asimismo, las entropías de C(s, grafito) y C(g) son 5.7 y 158.1.

El problema de desafío conceptual PC-7.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

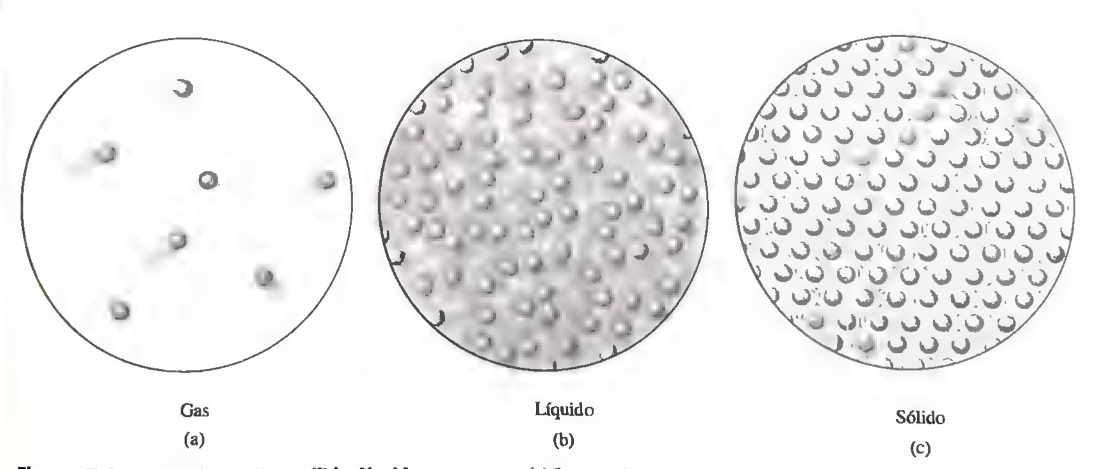


Figura 7.5 **Entropías de fases sólida, líquida y gaseosa.** (a) Las partículas de una muestra de gas se mueven en direcciones aleatorias con velocidades aleatorias. (b) Las partículas del líquido están mas concentradas que en un gas, pero se mueven aleatoriamente y no tienen posiciones fijas. (c) Las partículas de un sólido están restringidas a vibrar alrededor de posiciones específicas.

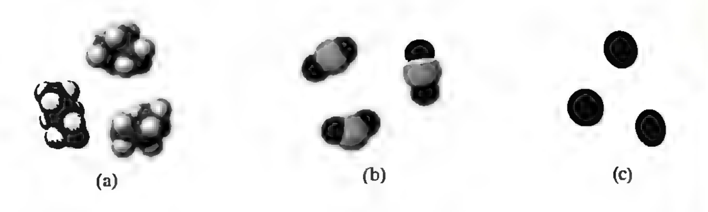


Figura 7.6 Entropía y estructura molecular. Se muestran tres partículas con masa molar similar. Hay muchas más formas de acomodar los átomos en $CH_3CH_2CH_3$ (a) que en CO_2 (b). Hay más formas de acomodar tres átomos en el CO_2 que el átomo de Ar individual (c).

- ***Las entropías de moléculas más complejas son mayores que las de moléculas más simples, sobre todo en una serie de compuestos muy relacionados entre sí.*** En una molécula más complicada los átomos tienen más formas de moverse dentro de un espacio tridimensional y por tanto la entropía es mayor. Por ejemplo, las entropías (en J/K · mol) del metano (CH_4), el etano (CH_3CH_3) y el propano ($CH_3CH_2CH_3$) son 186.26, 229.6 y 269.9. Considerando átomos o moléculas de masa molar similar, tenemos Ar, CO_2 y $CH_3CH_3CH_3$, con entropías de 154.7, 213.74 y 269.9 (Figura 7.6).
- ***Las entropías de los sólidos iónicos son más grandes cuanto más débiles son las atracciones entre los iones.*** Cuanto más débiles son tales fuerzas, más fácilmente pueden vibrar los iones alrededor de sus posiciones en la red. Ejemplos de ello son NaF(s) y MgO(s) con entropías de 51.5 y 26.8 J/K · mol); las cargas 2+ y 2− de los iones magnesio y óxido causan fuerzas de atracción más fuertes (⇐ *págs. 92–93*) y por tanto una menor entropía.
- ***La entropía por lo general aumenta cuando un líquido o un sólido puro se disuelve en un disolvente.*** Puesto que la tabla 7.1 se refiere sólo a sustancias puras, no tenemos ejemplos de valores, pero la materia por lo común se dis-

$H_2O(\ell)$ + $CH_3CH_2CH_2OH(\ell)$ ⟶ $CH_3CH_2CH_2OH$ (ac)

Figura 7.7 Entropía y disolución. Generalmente hay un incremento en la entropía cuando un sólido o líquido se disuelve en un disolvente líquido, porque las partículas de soluto se dispersan entre las de disolvente. (a) Vistas en nanoescala del agua y el propanol antes de mezclarse. (b) Vista en nanoescala de una solución de propanol en agua, donde la entropía es mayor porque las moléculas están mezcladas. *(C.D. Winters)*

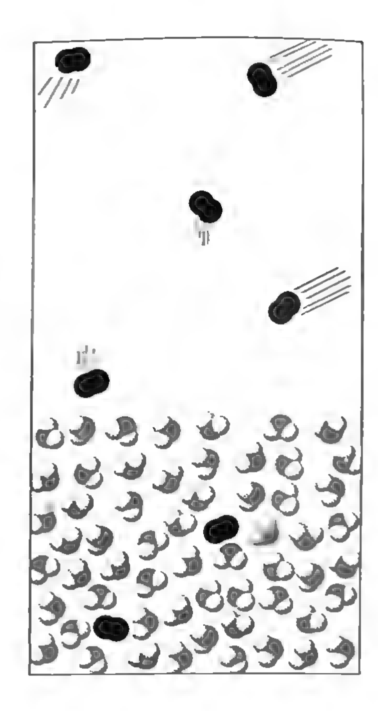


Figura 7.8 Entropía de solución de un gas. La entropía tan elevada del gas excede la de la solución. Aunque las partículas están dispersas en la solución líquida, las partículas del gas están más ampliamente distribuidas y tienen una entropía mucho mayor.

persa o desordena más cuando una sustancia se disuelve y se mezclan moléculas de diferentes clases (Figura 7.7).

- ***La entropía disminuye cuando un gas se disuelve en un líquido.*** Aunque en una solución las moléculas de un gas están dispersas entre las moléculas del disolvente, la enorme entropía de la fase gaseosa da como resultado una disminución en la entropía, cuando en la solución líquida las partículas de gas, muy separadas, tienen que estar cerca de partículas de disolvente (Figura 7.8).

Estas generalizaciones pueden servir para estimar si habrá o no un aumento en el desorden de las sustancias en cuestión cuando los reactivos se conviertan en productos. Es más fácil hacer tales predicciones para los cambios de entropía que para los cambios de entalpía, donde es necesario conocer las energías de enlace. Para los dos procesos $H_2O(s) \rightarrow H_2O(\ell)$ y $H_2O(\ell) \rightarrow H_2O(g)$ esperamos un aumento de entropía, porque las moléculas de agua en el sólido están más ordenadas que en el líquido y mucho más ordenadas que en el gas. Esto se confirma con mediciones de entropía. A 273.15 K (0 °C) y 1 bar, por ejemplo, 1 mol de hielo se puede convertir en agua líquida sin cambio de temperatura. La energía térmica transferida es de 6.02 kJ, y la transferencia es hacia el agua, así que q = 6020 J. Esto da

$$\Delta S° \ [H_2O(s) \longrightarrow H_2O(\ell)] = \frac{q}{T} = \frac{6020 \text{ J}}{273.15 \text{ K}} = 22.0 \text{ J/K}$$

Asimismo, para hervir un mol de agua a 100 °C debemos transferirle 40.7 kJ, q debe ser positivo y también ΔS; el valor en este caso es de 109 J/K.

$$\Delta S° \ [H_2O(\ell) \longrightarrow H_2O(g)] = \frac{q}{T} = \frac{40{,}700 \text{ J}}{373.15 \text{ K}} = 109 \text{ J/K}$$

Ejercicio 7.4 Cálculo de valores de $\Delta S°$ para cambios de fase

La entalpía de vaporización del benceno (C_6H_6) es de 30.8 kJ/mol en el punto de ebullición de 80.1 °C. Calcule el cambio de entropía del benceno al pasar de (a) líquido a vapor y (b) de vapor a líquido a 80.1 °C.

Para la descomposición del óxido de hierro(III) en sus elementos,

$$2 \ Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4 \ Fe(s) + 3 \ O_2(g) \qquad \Delta S° = +551.7 \text{ J/K}$$

también predeciríamos un aumento en la entropía, porque hay 3 mol de oxígeno gaseoso en los productos, y el reactivo es un sólido. Puesto que los gases tienen una entropía mucho mayor que los sólidos y los líquidos, las sustancias gaseosas son las más importantes para determinar los cambios de entropía. Un ejemplo en el que se predeciría una disminución en la entropía es

$$2 \ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2 \ CO_2(g) \qquad \Delta S° = -173.0 \text{ J/K}$$

Aquí hay 3 mol de sustancias gaseosas (dos de CO y uno de O_2) al principio pero sólo 2 mol de sustancias gaseosas al final de la reacción. Dos moles de gas casi siempre contienen menos entropía que 3 mol de gas, así que $\Delta S°$ es negativo. Otro ejemplo de disminución de la entropía es el proceso

$$Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow AgCl(s)$$

Observe que los cambios de entropía suelen informarse en joules por kelvin (J/K), mientras que los cambios de entalpía suelen darse en kJ. Esto implica que hay que tener cuidado con las unidades para no equivocarse por un factor de 1000.

Aquí, en solución acuosa, los iones del reactivo están libres para moverse entre las moléculas de agua, pero esos mismos iones, en una red cristalina, en el sólido, están sujetos a una situación en la que hay muchas más restricciones.

Ejercicio 7.5 Predicción de cambios de entropía

Para cada uno de los procesos siguientes, indique si cabe esperar que la entropía sea mayor para los productos que para los reactivos y explique en qué basó su predicción

(a) $2\ CO_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + O_2(g)$

(b) $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(ac)$

(c) $MgCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + CO_2(g)$

7.3 CÁLCULO DE CAMBIOS DE ENTROPÍA

Los valores de entropía que se dan en la tabla 7.1 pueden servir para calcular los cambios de entropía de procesos físicos y químicos. Para ello, suponemos que cada reactivo y cada producto está presente en la cantidad requerida por su coeficiente estequiométrico en la ecuación del proceso. Suponemos también que todas las sustancias están a la presión estándar de 1 bar y a una temperatura especificada (en la Tabla 7.1 es 298.15 K). Luego, para ver si hay un incremento o un decremento en la entropía, sólo tenemos que multiplicar la entropía de cada producto por el número de moles de ese producto, y a esa suma de las entropías, restarle la suma de las entropías de los productos multiplicadas cada una por el número apropiado de moles.

Observe que la ecuación para calcular ΔS tiene la misma forma que la que se usa para calcular ΔH de una reacción (*pág. 254*).

$$\Delta S° = \Sigma\{(\text{moles de productos}) \times S°(\text{producto})\} - \Sigma\{(\text{moles de reactivos}) \times S°(\text{reactivo})\}$$

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 7.1 Cálculo de un cambio de entropía a partir de valores tabulados

Calcule el cambio de entropía para la reacción

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(\ell)}$$

que se está evaluando como una posible forma de fabricar metanol líquido que se usará como combustible para vehículos de motor.

Respuesta -332.3 J/K · mol

Explicación Utilizamos la información de la tabla 7.1, y restamos a la entropía del producto las entropías de los reactivos.

$$\begin{aligned}\Delta S° &= \Sigma\{(\text{moles de productos}) \times S°(\text{producto})\} - \Sigma\{(\text{moles de reactivos}) \times S°(\text{reactivo}\} \\ &= (1\ \text{mol}) \times S°[CH_3OH(\ell)] - \{(1\ \text{mol}) \times S°[CO(g)] + (2\ \text{mol}) \times S°[H_2(g)]\} \\ &= (1\ \text{mol}) \times (126.8\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) - \{(1\ \text{mol}) \times (197.7\ \text{J/K} \cdot \text{mol}) \\ &\qquad + (2\ \text{mol}) \times (130.7\ \text{J/K} \cdot \text{mol})\} \\ &= -\ 332.3\ \text{J/K}\end{aligned}$$

Observe que este cálculo da el cambio de entropía del *sistema*, ya que implica una dispersión de los átomos y moléculas que lo constituyen. En este caso hay una gran reducción de la entropía porque 3 mol de material gaseoso se convierten en 1 mol de un producto más complicado, pero en fase líquida.

Práctica de resolución de problemas 7.1

Utilice entropías absolutas de la tabla 7.1 para calcular el cambio de entropía de cada uno de los procesos siguientes y así verificar las predicciones hechas en el ejercicio 7.5.

(a) $2\ CO_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g) + O_2(g)$

(b) $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(ac)$

(c) $MgCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + CO_2(g)$

7.4 LA ENTROPÍA Y LA SEGUNDA LEY DE LA TERMODINÁMICA

La amplia experiencia con muchas reacciones químicas y otros procesos en los que se transfiere energía ha dado pie a la **segunda ley de la termodinámica,** que dice que *la entropía total del Universo aumenta continuamente.* Siempre que ocurre un proceso químico o físico que favorece los productos, la materia, la energía o ambas cosas se dispersan o desordenan más. Determinar si esto sucederá durante una reacción química propuesta nos permite predecir si los reactivos formarán o no cantidades apreciables de productos.

La predicción de si una reacción favorece o no a los productos se puede efectuar en tres pasos: (1) calcular cuánta entropía se crea o destruye por la dispersión o concentración de energía, (2) calcular cuánta entropía se crea o destruye por la dispersión o concentración de la materia, y (3) sumar los dos resultados. Los cálculos (1) y (2) se pueden efectuar suponiendo que los reactivos en condiciones estándar se convierten en productos en condiciones estándar. Apliquemos estos pasos a la fabricación de metanol líquido por la reacción

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{metanol}}{CH_3OH(\ell)}$$

para la cual calculamos el cambio de entropía en el ejemplo de resolución de problemas 7.1. Si la reacción favorece a los productos, sería una buena forma de producir metanol que serviría como combustible para automóviles. Los reactivos se pueden obtener de recursos abundantes: hulla y agua. Podríamos basar nuestra predicción en tener como reactivos 1 mol de $CO(g)$ y 2 mol de $H_2(g)$, y como producto, 1 mol de metanol líquido, estando todas las sustancias a 1 bar y 25 °C. Así, podremos usar los datos de las tablas 6.4 (← *pág. 253*) y 7.1. Si se predice que la entropía del Universo es más alta después de formarse el producto, la reacción favorecerá a los productos en estas condiciones y podría ser útil. Si no, tal vez podrían usarse otras condiciones, o tal vez deberíamos considerar una reacción distinta.

Consideraremos condiciones no estándar y el efecto de la temperatura en el capítulo 13; se deducirán reglas que sugieren cómo cambiar las condiciones en las que se efectúa una reacción a modo de formar más productos de los que podrían obtenerse en condiciones estándar.

La dispersión o concentración de energía por una reacción química se puede evaluar calculando $\Delta H°$ y suponiendo que esta cantidad de energía térmica se transfiere a o del entorno. Si la transferencia de energía es lenta y ocurre a temperatura constante, el cambio de entropía para el entorno puede calcularse como:

$$\Delta S_{entorno} = \frac{q_{entorno}}{T} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T} = \frac{-\Delta H°}{T}$$

El signo menos de esta ecuación proviene del hecho de que $-\Delta H_{sistema}$ es la energía que se transfiere desde el sistema, y es igual a la energía que se transfiere hacia el entorno, $q_{entorno}$.

La ecuación dice que para una reacción exotérmica ($\Delta H°$ negativo) hay un incremento de la entropía del entorno, hecho que ya mencionamos. Para la reacción de producción de metanol propuesta, $\Delta H°$ (calculado de la tabla 6.4) es de −128.1 kJ, así que el cambio de entropía es

$$\Delta S_{entorno} = \frac{-(-128.1\ \text{kJ})}{298\ \text{K}} \times \frac{1000\ \text{J}}{\text{kJ}} = 430.\ \text{J/K}$$

PRÁCTICA QUÍMICA

Ligas de caucho y termodinámica

He aquí dos experimentos que podemos analizar con las leyes de la termodinámica. Para el primero necesitará una liga de caucho ancha y un labio superior firme. (Su labio es un buen detector de cambios de temperatura pequeños.) Para el segundo experimento necesitará la misma liga, algo lo bastante pesado como para estirar la liga, como un martillo o una taza para café, y una secadora para el cabello.

En este experimento la liga es el sistema termodinámico; usted y su labio forman parte del entorno. Sostenga la liga contra su labio y rápidamente estírela hasta su límite. ¿Qué sintió? ¿El proceso de estirar la liga fue exotérmico o endotérmico? ¿Qué signo tiene q en este proceso? Cuando estiró la liga tuvo que trabajar para hacerlo. Para la liga, ¿qué signo tiene w en el proceso de estiramiento? ¿Puede determinar el signo de ΔE para la liga? Si puede, ¿qué signo tiene? Si no, ¿por qué no? ¿Qué tipos de experimentos podría idear para determinar tanto el signo como el valor de ΔE? Dado que realizó este experimento a presión constante (atmosférica), ¿qué signo tuvo ΔH?

Ahora el segundo experimento. Use la liga para colgar el martillo o la taza de la perilla de una puerta. (Podría hacer esto a mayor escala con una cuerda "bungee".) Una vez que el objeto suspendido haya dejado de oscilar verticalmente, encienda la

El cambio de entropía por dispersión de materia no es más que el cambio de entropía del sistema en sí (los átomos que intervienen en la reacción de producción de metanol). Este cambio puede evaluarse a partir de las entropías absolutas de los productos y reactivos como se describió en la sección anterior, y ya se calculó en el ejemplo de resolución de problemas 7.1 como $\Delta S_{sistema} = \Delta S° = -332.3$ J/K.

El cambio de entropía *total* incluye los cambios tanto en el sistema como en el entorno; lo llamamos $\Delta S_{universo}$, donde el Universo incluye todo, y es la suma del cambio de entropía del sistema y el cambio de entropía del entorno. (Suponemos que no ocurre nada más que nuestra reacción, así que no hay otros cambios de entropía.) Este cambio de entropía total es

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{entorno} = (-332.3 + 430.)\text{ J/K} = 98\text{ J/K}$$

El proceso que estamos evaluando va acompañado por un incremento en la entropía del Universo. Esto implica que si tenemos $CO(g)$, $H_2(g)$ y $CH_3OH(\ell)$, todos a una presión de 1 bar y en contacto, algo del $CO(g)$ y algo del $H_2(g)$ reaccionarán para formar $CH_3OH(\ell)$. El proceso favorece a los productos y podría ser útil para fabricar metanol.

Ejercicio 7.6 Efecto de la temperatura sobre el cambio de entropía

La reacción entre el monóxido de carbono y el hidrógeno para formar metanol es muy lenta a temperatura ambiente. Por regla general, las reacciones son más rápidas a temperaturas más altas. Suponga que trata de acelerar esta reacción elevando la temperatura. Suponiendo que $\Delta H°$ no cambia mucho al cambiar la temperatura, ¿qué efecto tendría el aumento de la temperatura sobre $\Delta S_{entorno}$? Suponiendo que $\Delta S°$ de una reacción no cambia mucho al cambiar la temperatura, ¿qué efecto tendría el aumento de la temperatura sobre $\Delta S_{universo}$?

Reacción que favorece a los productos. La descomposición del peróxido de hidrógeno se cataliza con óxido de manganeso(II). *(C.D. Winters)*

Las predicciones como la que hicimos calculando $\Delta S_{universo}$ también pueden efectuarse cualitativamente, sin cálculos, si sabemos si una reacción es o no exotérmica y si podemos predecir si habrá o no una dispersión de la materia cuando la reacción ocurra. *Sabemos que una reacción favorece a los productos si es exotérmica y los átomos del sistema de reacción están más desordenados después que antes.* También, *sabemos que nuna reacción **no** favorece a los productos si es endotérmica y si hay una disminución en la entropía del sistema.* Puede haber otros

secadora de pelo y caliente la liga de caucho. ¿Qué sucede? ¿Era esto lo que esperaba? ¿La mayor parte de los objetos hace esto al calentarse?

Piense ahora en lo que sucedió cuando soltó la liga estirada en el primer experimento. ¿Qué signo tiene el cambio de entalpía cuando la liga se relaja? ¿Fue la liberación de la liga un proceso que favorece los productos? ¿El cambio de entalpía favorece ese proceso? ¿Qué signo debe tener el cambio de entropía para relajar la liga? Utilice sus conclusiones acerca de los cambios de entropía y entalpía durante el relajamiento de la liga a su longitud inicial para explicar la observación que hizo en el segundo experimento.

(C.D. Winters)

dos casos, como se indica en la tabla 7.2, pero son más difíciles de predecir sin información cuantitativa.

Como ejemplos, considere las reacciones entre carbonatos y ácidos. Estas reacciones favorecen a los productos porque son exotérmicas y producen gases y soluciones muy desordenados. La reacción de la piedra caliza con ácido clorhídrico es representativa:

$$CaCO_3(s) + 2\,HCl(ac) \longrightarrow CaCl_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g) \qquad \text{(exotérmica)}$$

Asimismo, las reacciones de combustión de hidrocarburos favorecen a los productos porque son exotérmicas y producen más moléculas de productos en fase gaseosa que el número de moléculas de reactivos en fase gaseosa.

$$\underset{\text{butano}}{2\,C_4H_{10}(g)} + 13\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 10\,H_2O(g) \qquad \text{(exotérmica)}$$

Pero, ¿qué sucede en una reacción como la producción de etileno, C_2H_4, a partir de etano, C_2H_6? Aunque se predice que la entropía aumentará (una molécula en fase gaseosa forma dos), la reacción es fuertemente endotérmica.

$$C_2H_6(g) \longrightarrow H_2(g) + C_2H_4(g) \qquad \Delta H° = +137\text{ kJ} \qquad \Delta S° = +121\text{ J/K}$$

El cambio de entalpía predice que este proceso favorece a los reactivos, mientras que el cambio de entropía predice lo contrario. ¿Qué es más importante? Eso depende de la temperatura.

El cálculo de $\Delta S_{entorno}$ ($= -\Delta H°/T$) implica dividir el cambio de entalpía entre la temperatura. Puesto que $\Delta H°$ no cambia mucho a las diferentes temperaturas, cuanto más alta sea la temperatura menor será el valor absoluto de $\Delta S_{entorno}$ ($= -\Delta H°/T$). A temperatura ambiente, $\Delta S_{entorno}$ suele ser mayor en valor absoluto que $\Delta S_{sistema}$, así que cabe esperar que las reacciones exotérmicas favorezcan a los productos y que las

El valor absoluto de un número algebraico o una variable es el valor sin el signo.

TABLA 7.2 Predicción de si una reacción favorece o no a los productos

Signo de $\Delta H_{sistema}$	Signo de $\Delta S_{sistema}$	¿Favorece productos?
− (Exotérmica)	+	Sí
− (Exotérmica)	−	Sí a T baja; no a T alta
+ (Endotérmica)	+	No a T baja; sí a T alta
+ (Endotérmica)	−	No

reacciones endotérmicas (como ésta) favorezcan a los reactivos. La reacción de producción de etileno sí favorece a los reactivos a 25 °C, porque $\Delta S_{entorno} = -137$ kJ/298 K = −460 J/K, $\Delta S_{sistema} = 121$ J/K y $\Delta S_{universo} = -339$ J/K. Para tener un proceso industrial útil, los ingenieros químicos han diseñado plantas que lo llevan a cabo a cerca de 1000 °C. A esta temperatura, $\Delta S_{entorno}$ (= −137 kJ/1273 K = −108 J/K) es menor en magnitud que $\Delta S°$ (= 121 J/K). El término de entropía es más importante que el de entalpía, $\Delta S_{universo} = 13$ J/K, y se predice que los productos predominarán sobre los reactivos.

Ejercicio 7.7 Predicción de la dirección de una reacción

Clasifique cada una de las reacciones siguientes como de uno de los cuatro tipos que se resumen en la tabla 7.2. Luego prediga si en cada una se favorecen los productos o los reactivos a temperatura ambiente.

Reacción	$\Delta H°$ (298 K) kJ	$\Delta S°$ (298 K) J/K
(a) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + CO_2(g)$	−890.3	−243.0
(b) $2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(grafito) \longrightarrow 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$	+467.9	+560.3
(c) $C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	−393.5	2.9
(d) $2\ Ag(s) + 3\ N_2(g) \longrightarrow 2\ AgN_3(s)$	+617.6	−451.5

Ejercicio 7.8 ¿Se favorecen los productos o los reactivos?

Prediga si la reacción de combinación del hidrógeno y el cloro para dar cloruro de hidrógeno gaseoso favorece los productos o los reactivos a 298 K.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$$

Conteste calculando el valor de $\Delta S_{universo}$.

7.5 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

Los cálculos como el que realizamos en la sección anterior serían más sencillos si no tuviéramos que evaluar por separado el cambio de entropía del entorno a partir de una tabla de valores de ΔH_f° y el cambio de entropía del sistema a partir de una tabla de valores de $S°$. Para simplificar los cálculos, J. Willard Gibbs (1838-1903) definió una nueva función termodinámica que ahora se denomina **energía libre de Gibbs** y se denota con el símbolo G. Gibbs definió su energía libre de modo que $\Delta G_{sistema} = -T\Delta S_{universo}$. Observe que a causa del signo menos, si la entropía del Universo aumenta, la energía libre del sistema debe disminuir. Es decir, *una disminución en la energía libre de Gibbs de un sistema es característica de un proceso que favorece a los productos.*

En la sección anterior mostramos que el cambio total de entropía que acompaña a una reacción química realizada a temperatura y presión constantes es

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{entorno} + \Delta S_{sistema} = \frac{-\Delta H_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema}$$

Si esto lo combinamos algebraicamente con la definición de energía libre de Gibbs, tenemos

$$\Delta G_{sistema} = -T\Delta S_{universo} = -T\left[\frac{-\Delta H_{sistema}}{T} + \Delta S_{sistema}\right] = \Delta H_{sistema} - T\Delta S_{sistema}$$

TABLA 7.3 Uso de $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ para predecir si un proceso favorece o no a los productos

Signo de ΔH°	Signo de ΔS°	Signo de ΔG°	¿Favorece productos?
− (Exotérmica)	+	−	Sí
− (Exotérmica)	−	Depende de T	Sí a T baja; no a T alta
+ (Endotérmica)	+	Depende de T	No a T baja; sí a T alta
+ (Endotérmica)	−	+	No

o, en condiciones de estado estándar,

$$\Delta G^\circ_{\text{sistema}} = \Delta H^\circ_{\text{sistema}} - T\,\Delta S^\circ_{\text{sistema}}$$

El cambio de energía libre de Gibbs ofrece un método para predecir si una reacción favorecerá o no a los productos, método que depende sólo del sistema— las sustancias químicas que reaccionan. Por tanto, podemos tabular valores de ΔG_f° para diversas sustancias, y con ellos calcular

$$\Delta G^\circ = \Sigma\{(\text{moles de producto}) \times \Delta G_f^\circ(\text{producto})\} - \Sigma\{(\text{moles de reactivo}) \times \Delta G_f^\circ(\text{reactivo})\}$$

para un gran número de reacciones. El cálculo es similar al uso de valores de ΔH_f° de la tabla 6.4 para calcular ΔH° de una reacción. Como en el caso de los valores de ΔH_f°, no hay valores de ΔG_f° para los elementos, porque la formación de un elemento a partir de sí mismo no es un cambio. El apéndice J contiene una tabla que incluye valores de ΔG_f° para muchos compuestos.

La ecuación $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ$ confirma la conclusión a la que llegamos antes y que resumimos en la tabla 7.2 para reacciones en condiciones estándar. La tabla 7.3 interpreta esas conclusiones en términos de la energía libre de Gibbs para un sistema de reacción.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 7.2 Uso de energías libres estándar de formación

Calcule el cambio de energía libre de Gibbs estándar para la combustión del metano utilizando valores de ΔG_f° del apéndice J.

Respuesta −800.9 kJ

Explicación Escribimos una ecuación balanceada para la reacción de combustión y buscamos los valores de ΔG_f° en el apéndice J.

$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) + CO_2(g)$$

ΔG_f° (kJ/mol): −50.7 0 −228.6 −394.4

(Observe que los elementos en su estado estándar tienen $\Delta G_f^\circ = 0$, así como tienen $\Delta H_f^\circ = 0$.) Ahora calculamos

$$\Delta G^\circ = \Sigma\{(\text{moles de producto}) \times \Delta G_f^\circ(\text{producto})\} - \Sigma\{(\text{moles de reactivo}) \times \Delta G_f^\circ(\text{reactivo})\}$$

$$= \{2\text{ mol} \times \Delta G_f^\circ[H_2O(g)]\} + \{1\text{ mol} \times \Delta G_f^\circ[CO_2(g)]\} - \{1\text{ mol} \times \Delta G_f^\circ[CH_4(g)]\} - \{2\text{ mol} \times \Delta G_f^\circ[O_2(g)]\}$$

$$= \{2\text{ mol} \times (-228.6\text{ kJ/mol})\} + \{1\text{ mol} \times (-394.4\text{ kJ/mol})\} - \{1\text{ mol} \times (-50.7\text{ kJ/mol})\} - \{2\text{ mol} \times (0\text{ kJ/mol})\}$$

$$= -800.9\text{ kJ}$$

Combustión de gas natural.

El cambio de energía libre para esta reacción de combustión, $\Delta G°$, es un número negativo grande, lo que indica claramente que la reacción favorece a los productos en condiciones estándar.

Práctica de resolución de problemas 7.2

En el texto concluimos que la reacción para producir metanol a partir de CO a H_2 favorece a los productos.

$$CO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$$

(a) Verifique este resultado calculando $\Delta G°$ a partir de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para el sistema. Use valores de $\Delta H_f°$ y $S°$ del apéndice J.
(b) Compare su resultado de la parte (a) con el valor calculado de $\Delta G°$ que se obtiene con valores de $\Delta G_f°$ del apéndice J.
(c) ¿El signo de $\Delta G°$ es positivo o negativo? ¿La reacción favorece a los productos? ¿En todas las temperaturas?

7.6 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y RECURSOS ENERGÉTICOS

Una meta importante de los químicos es usar moléculas pequeñas para formar moléculas mayores que puedan venderse por mucho más que el costo de los reactivos. Un ejemplo es la síntesis de metano (el principal componente del gas natural) a partir de hulla (principalmente carbono) y agua (vapor).

$$2\ C(s) + 2\ H_2O(g) \longrightarrow CH_4(g) + CO_2(g)$$
$$\Delta H° = 15.441\ kJ \quad \Delta S° = 16.614\ J/K \quad \Delta G° = 12.065\ kJ$$

Ésta es una buena forma de producir un combustible gaseoso fácil de usar a partir de hulla que, si bien es relativamente abundante, es difícil de usar porque es un sólido. Se trata de un ejemplo de proceso de gasificación de hulla, tema de muchas investigaciones y trabajos de desarrollo. Sin embargo, este proceso es difícil de llevar a cabo. Su cambio de energía libre de Gibbs es positivo, favorece a los reactivos, y la entropía del Universo disminuiría si ocurriera. ¿Significa esto que nunca podemos obtener metano de hulla con esta reacción? No. Lo que significa es que la reacción no puede ocurrir *si no hay una intervención externa continua*, que ya identificamos antes como una transferencia de energía.

Roald Hoffmann, quien compartió el premio Nobel de Química en 1981, ha dicho que "Una forma simpática de describir la química sintética, la formación de moléculas que constituye el centro intelectual y económico de la química, está en que es la derrota local de la entropía". {*American Scientist*, nov.–dic. de 1987, págs. 619–621.}

Por ejemplo, una batería de automóvil agotada no se carga a sí misma. Es un sistema que favorece a los reactivos. Sin embargo, podemos cargar una batería si la conectamos a un cargador que a su vez recibe electricidad generada en una planta eléctrica. Es probable que la planta genere electricidad quemando hulla, que es principalmente carbono y arde en aire según la ecuación

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta G° = -394.4\ kJ$$

El cambio de energía libre de Gibbs para la combustión de la hulla, al ser tan negativo, compensa con creces el cambio de energía libre de Gibbs positivo de las reacciones que cargan la batería, así que hay una disminución global de la energía libre de Gibbs, aunque la parte de cargado de la batería que nos interesa implique un aumento.

Esto es un ejemplo del acoplamiento de una reacción que favorece a los productos con un proceso que favorece a los reactivos para hacer que ocurra el segundo. Hay muchas situaciones similares a la carga de una batería o la síntesis de gas natural. Otros ejemplos son la obtención de aluminio o de hierro a partir de sus menas; la síntesis de moléculas grandes y complejas a partir de reactivos sencillos para sintetizar fármacos, plásticos y otros materiales útiles; y el mantener una temperatura agradable dentro de una casa en un día en el que la temperatura exterior es de bajo cero. Todos estos procesos implican una disminución de la entropía (aumento del orden) en el área de interés, pero es posible hacer que ocurran si hay un incremento de entropía mayor en una planta eléctrica o en otro lugar.

Generación de oxígeno y calor

El sábado 11 de mayo de 1996, la nave del vuelo 592 de ValuJet Airlines, se estrelló en los pantanos de la Florida y causó la muerte de 110 personas. Los problemas para recuperar el avión y las grabadoras de vuelo nos impedirá saber con exactitud qué fue lo que causó el accidente, pero se sospecha mucho de las latas generadoras de oxígeno. Según una teoría, al menos uno de los 50 a 60 generadores de oxígeno ya agotados y guardados en un compartimento de carga, podría haberse activado accidentalmente, por lo que la subsecuente liberación de oxígeno y aumento de la temperatura iniciaron el incendio que finalmente destruyó al avión.

Los generadores de oxígeno han sido diseñados para proporcionar oxígeno puro si en una emergencia se despresuriza la cabina. Cada lata genera suficiente oxígeno para que de tres a cuatro pasajeros puedan respirar durante unos 15 minutos: tiempo suficiente para que el avión baje a una altura en la que haya suficiente oxígeno. ¿Cómo funcionan exactamente esas latas, y por qué generan tanto calor que pueden causar un incendio?

Para generar el oxígeno que fluye a cada máscara, se usa una reacción química que favorece los productos. La reacción escogida es la descomposición de clorato de sodio, la cual es exotérmica y tiene un aumento de entropía considerable porque se forma oxígeno gaseoso.

$$2\ NaClO_3(s) \rightarrow 2\ NaCl(s) + 3\ O_2(g)$$
$$\Delta H^\circ = -90.8\ kJ \qquad \Delta S^\circ = 512.9\ J/K$$

Esta reacción es muy lenta a la temperatura ambiente, y el clorato de sodio se puede almacenar sin peligro en un frasco en el laboratorio o en una lata de oxígeno en un avión. Ésta es una ventaja, porque la lata se puede instalar en un avión y dejarse ahí durante un tiempo, sin tener que verificar si funciona o no. (Un tanque de oxígeno a presión tendría que examinarse con mayor frecuencia para comprobar que no tenga fugas, y sería más grande y pesado para contener la misma cantidad de oxígeno.) Las latas que estaba en el compartimento de carga del vuelo 592 de ValuJet, ya habían caducado e iban a devolverse a las oficinas principales de la línea aérea para someterse a su regeneración.

Lata de oxígeno. *(AP/Wide World Photos)*

Si la presión de la cabina baja repentinamente, se pide a los pasajeros que jalen su máscara de oxígeno, la coloquen sobre la boca y nariz, y respiren normalmente. Al tirar de la máscara se causa una pequeña detonación que introduce polvo de hierro en el clorato de sodio. La mezcla de un buen agente reductor (hierro) con un agente oxidante fuerte (ion clorato) origina una reacción exotérmica que favorece los productos y forma óxido de hierro(III), cloruro de sodio y oxígeno. El calor de esta reacción calienta el clorato de sodio hasta una temperatura en la que se descompone rápidamente según la ecuación anterior. Puesto que esta reacción también es exotérmica y favorece a los productos, la temperatura aumenta y alcanza los 200 o 250 °C. Esto es suficiente para encender otros materiales cercanos, y el oxígeno liberado por la lata hace que la combustión sea muy vigorosa. (En la sección 6.2 se mostró la violenta reacción de un Cheetos con oxígeno generado a partir de clorato de potasio.) Al parecer, también se habían almacenado neumáticos usados en el compartimento de carga del desventurado avión, y es posible que hayan ardido rápidamente.

Los generadores de oxígeno son seguros cuando se les instala normalmente en un avión porque están rodeados de material aislante no combustible, y el oxígeno que generan fluye a través de tubos hacia otro lugar. Como carga, empero, los generadores de oxígeno ya usados se consideran como desechos peligrosos. Se les ha culpado por lo menos de otros dos accidentes, ninguno de los cuales fue fatal. Unas latas de oxígeno colocadas dentro de un tambor de basura en el aeropuerto de Seattle-Tacoma estallaron en junio de 1994, y en agosto de 1986 una lata que estaba en un avión vacío en el aeropuerto O'Hare de Chicago inició un incendio en el compartimento de carga que destruyó el avión. Las reacciones muy exotérmicas que favorecen a los productos pueden beneficiar mucho a la humanidad en virtud de la energía libre de Gibbs que pueden liberar, pero también podrían causar desastres. Al igual que el fuego, la primera de esta clase de reacciones que se aprovechó, requieren de un manejo cuidadoso e inteligente.

Este artículo noticioso incluye información del The New York Times, *del 16 de mayo de 1996, del* Wisconsin State Journal, *del 12 de mayo de 1996, del* Capital Times, *del 13, 14, 15, 16 y 27 de mayo y 3 de junio de 1996, y del servidor de listas ChemEd-L de Internet.*

El cambio de energía libre de Gibbs indica la capacidad de una reacción química para impulsar un sistema que favorece a los reactivos, de modo que forme productos. La palabra "libre" del término no indica "sin costo" sino más bien "disponible". La energía libre de Gibbs está disponible para realizar tareas útiles que no ocurrirían por sí solas. Otra forma de decir esto es que la energía libre de Gibbs es una medida de la *calidad* de la energía contenida en un sistema químico. Si un sis-

Todas las plantas y animales, y de hecho el ecosistema terrestre en su totalidad, dependen del acoplamiento de reacciones químicas para su existencia. Consideraremos este tema con mayor detalle en la siguiente sección.

tema químico contiene mucha energía libre de Gibbs, podrá realizar mucho trabajo útil; la energía es de alta calidad y podría ser útil para la humanidad. Cuando los reactivos del sistema se convierten en productos, esa energía libre disponible puede efectuar trabajo útil, pero sólo si el sistema se acopla con algún otro proceso que queremos efectuar y que favorece a los reactivos. Si no se acoplan los sistemas, la energía libre se desperdiciará.

La ley de conservación de la energía es la razón por la que nos hemos cuidado de decir que cuando se quema un trozo de carbón su energía se ha consumido. Lo que se ha consumido es un recurso energético: la capacidad del carbón para transferir energía calentando su entorno cuando arde. Si el carbón se quema en una planta eléctrica, su energía química se convertirá en una cantidad igual de energía en otras formas. Éstas son principalmente electricidad, que puede ser muy útil, y energía térmica en los gases que salen por la chimenea y en el entorno inmediato de la planta. No es la energía del carbón lo que se ha consumido, sino más bien su capacidad para almacenar energía y liberarla en una forma útil. Es decir, es la energía libre de Gibbs del carbón lo que se ha consumido (disminuido).

El ahorro de energía no consiste realmente en conservar la energía; la Naturaleza se ocupa de ello automáticamente, como reconoce la ley de conservación de la energía. Lo que no conserva automáticamente la Naturaleza es la energía libre de Gibbs. Los sistemas con mucha energía libre de Gibbs son recursos energéticos, y es su energía *libre* lo que debemos tratar de ahorrar. Una vez que ha ocurrido una reacción que favorece a los productos, su energía libre no podrá restaurarse, como no sea a expensas de otra reacción que favorece a los productos acoplada a ella. El análisis de los sistemas químicos en términos de la energía libre de Gibbs puede llevarnos a ideas importantes sobre la forma de ahorrar eficazmente los recursos energéticos.

Ejercicio 7.9 Uso de la energía libre de Gibbs

Una forma de producir hierro metálico es reducir el óxido de hierro(III) con aluminio. Podemos dividir la reacción en dos pasos. El primero es la pérdida de oxígeno del óxido de hierro(III),

$$\text{(i) } Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g)$$

y el segundo es la combinación del aluminio con el oxígeno.

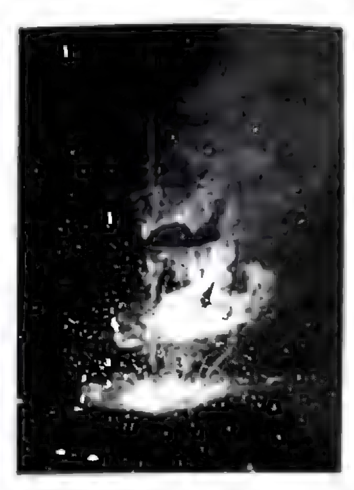
$$\text{(ii) } 2\,Al(s) + \tfrac{3}{2}\,O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s)$$

(a) Calcule los cambios de entalpía, entropía y energía libre para cada paso. Decida si cada paso favorece a los productos o a los reactivos. Haga un comentario acerca de los signos de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ de cada paso.

(b) ¿Qué reacción neta ocurre cuando se combina aluminio con óxido de hierro(III)? ¿Qué cambios de entalpía, entropía y energía libre tiene la reacción neta? ¿Favorece a los productos o a los reactivos? Comente acerca de los signos de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ de la reacción neta.

(c) Analice brevemente el efecto de acoplar la reacción (i) con la reacción (ii), esto es, sumar las ecuaciones (i) e (ii), sobre nuestra capacidad para obtener hierro metálico a partir de óxido de hierro(III).

(d) Sugiera una reacción distinta de la oxidación del aluminio que podría servir para reducir el óxido de hierro(III) a hierro. Pruebe su selección calculando el cambio de energía libre de Gibbs para el sistema acoplado.



Reacción de la termita. La reacción entre el aluminio y el óxido de hierro(III) favorece mucho a los productos y desprende una gran cantidad de energía libre de Gibbs. *(C.D. Winters)*

7.7 ENERGÍA LIBRE Y SISTEMAS BIOLÓGICOS

¿Alguna vez ha pensado en la baja probabilidad de existencia de un ser humano? Nuestro cuerpo contiene cerca de 100 billones de células, todas las cuales colaboran para que podamos ser lo que somos. Cada una de esas células contiene billones de moléculas, y muchas de las moléculas contienen cientos de miles de átomos. Esas moléculas y células están dispuestas en estructuras como órganos, huesos y piel que realizan todas las funciones del cuerpo y que determinan su forma y tamaño globales. Si es necesario, podemos sintetizar moléculas casi sin previo aviso. Por ejemplo, no tardamos mucho en generar la adrenalina que produce el organismo y que recibimos como si se nos inyectara cuando nos asustamos. Nuestro cuerpo es un sistema altamente organizado, lo que implica que su entropía debe ser muy baja. Esto, a su vez, implica que, en términos termodinámicos, ¡somos muy poco probables!

¿Cómo, entonces, podemos existir? ¿Cómo pueden sintetizarse y organizarse todas las moléculas de que estamos hechos para formar los órganos y demás tejidos del cuerpo? La respuesta está en el acoplamiento de reacciones que describimos en la sección anterior. Puesto que somos sistemas con muy baja entropía, debemos tener mucha energía libre de Gibbs. Nuestro cuerpo extrae esa energía libre de los alimentos que ingiere. En los procesos del metabolismo, los alimentos ricos en energía libre se oxidan y su oxidación se acopla con otras reacciones que almacenan energía libre en moléculas específicas dentro del cuerpo. Posteriormente, esas moléculas pueden liberar la energía libre para que los músculos se contraigan, se envíen señales nerviosas, se sinteticen moléculas importantes y se efectúen otros procesos. El **metabolismo** abarca todos los cambios químicos que ocurren cuando un organismo convierte los nutrimentos de la comida en energía libre de Gibbs y los complejos constituyentes químicos de las células vivas. Los **nutrimentos** son las materias primas químicas que un organismo necesita para sobrevivir.

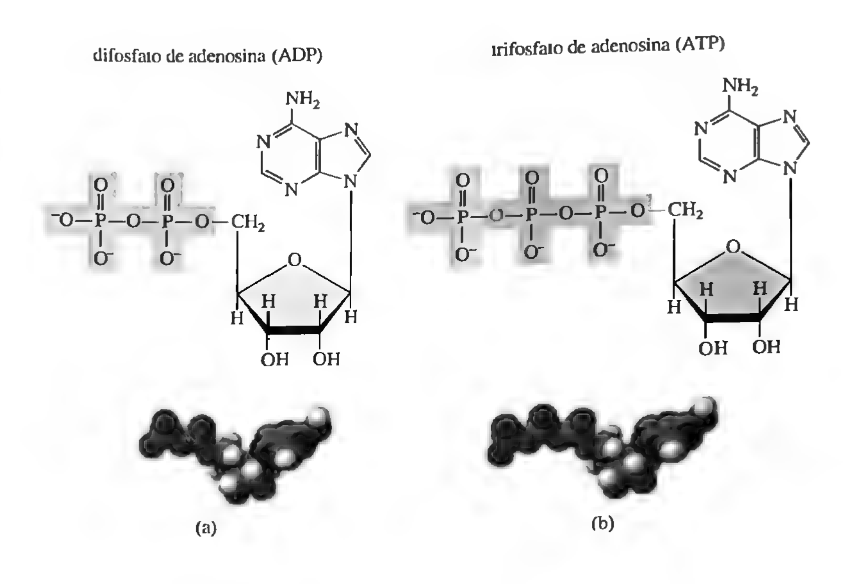


Figura 7.9 Almacenamiento de energía libre bioquímica. Estructuras de (a) difosfato de adenosina (ADP) y (b) trifosfato de adenosina (ATP). Observe que el ATP tiene un grupo fosfato (PO_4) más en el extremo izquierdo de la molécula, pero por lo demás las estructuras son idénticas. Observe también que el ADP tiene tres átomos de oxígeno con carga negativa y que el ATP tiene cuatro.

El símbolo prima (′) en $\Delta G^{\circ\prime}$ indica que el valor del cambio de energía libre de Gibbs es para la misma concentración de iones H^+ que en una célula típica, a saber, una solucion neutra. Cuando intervienen soluciones acuosas, los valores de ΔG° de tablas como la del apéndice J se refieren a concentraciones de 1 mol/L que en el caso de un ácido destruirían a una célula ordinaria. Por consiguiente, los bioquímicos han calculado una serie de valores de $\Delta G^{\circ\prime}$ que aplican a soluciones neutras, lo que se indica con la prima.

Observe en la figura 7.9 que el ADP tiene tres unidades de carga negativa, y el ATP, cuatro.

Las palabras exergónica y endergónica tienen los mismos prefijos que exotérmica y endotérmico. En ambos casos, "exo" significa *afuera* y "endo" significa *adentro*. "Térmico" indica que es energía térmica la que se libera o absorbe. "Ergónica" indica que es energía libre la que se libera o consume.

Como ejemplo de metabolismo, consideremos el nutrimento glucosa, también conocido como dextrosa o azúcar de la sangre (*pág. 108*). La glucosa se puede oxidar a dióxido de carbono y agua según la ecuación

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell) \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -2870\ \text{kJ}$$

Así, se puede liberar una gran cantidad de energía libre de Gibbs al oxidar la glucosa. Esta reacción favorece mucho a los productos y es un ejemplo de reacción **exergónica:** *una que desprende energía libre*. La misma cantidad de energía libre está disponible sea que la glucosa se queme en aire o que reaccione dentro del organismo. Sin embargo, la combustión de la glucosa liberaría toda la energía libre como energía térmica. Esto no sería apropiado en el cuerpo porque elevaría su temperatura rápidamente, lo que a su vez mataría a las células. En vez de ello, el organismo utiliza un gran número de reacciones que permiten almacenar la energía libre en pasos pequeños y almacenarse en grandes cantidades que pueden utilizarse después.

Por mucho, la forma más importante en que la energía libre de Gibbs se almacena en el cuerpo es mediante la formación de trifosfato de adenosina (ATP) a partir de difosfato de adenosina (ADP).

$$ADP^{3-}(ac) + H_2PO_4^-(ac) \longrightarrow ATP^{4-}(ac) + H_2O(\ell) \qquad \Delta G^{\circ\prime} = 30.5\ \text{kJ}$$

Las estructuras del ADP y el ATP se muestran en la figura 7.9; observe que son muy parecidas. Éste es un ejemplo de reacción **endergónica:** *una que consume energía libre* y por tanto favorece a los reactivos. En una célula humana típica, esta reacción ocurre 32 veces por cada molécula de glucosa que se oxida. En las células bacterianas, ocurre 38 veces por cada molécula de glucosa oxidada. Es decir, en una célula humana la energía libre de Gibbs desprendida en la oxidación endergónica se utiliza para hacer que ocurra 32 veces el proceso endergónico, que favorece a los reactivos, de formar ATP a partir de ADP. El proceso global es

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) + 32\ ADP^{3-}(ac) + 32\ H_2PO_4^-(ac) \longrightarrow$$
$$6\ CO_2(g) + 32\ ATP^{4-}(ac) + 38\ H_2O(\ell) \qquad \Delta G^{\circ\prime} = -1894\ \text{kJ}$$

Puesto que es exergónico, debe favorecer a los productos, así que pueden obtenerse cantidades apreciables de ellos.

Ejercicio 7.10 Reacciones metabólicas acopladas

Sume el cambio de energía libre de Gibbs para la oxidación de la glucosa al cambio de energía libre correspondiente a 32 conversiones de ADP a ATP. Verifique así que el cambio de energía libre de Gibbs para la reacción global dado es correcto. ¿Qué sucede con los 1894 kJ de energía libre que la reacción global desprende?

El proceso metabólico por el que la energía libre de Gibbs contenida en los nutrimentos se almacena en ATP es mucho más complicado de lo que sugiere la ecuación global anterior. Dicho proceso se puede dividir en tres etapas que Hans Krebs identificó claramente por primera vez. La primera etapa es la digestión, que rompe moléculas grandes, como las de carbohidratos (polisacáridos), grasas o proteínas, para dar moléculas más pequeñas como glucosa, glicerol y ácidos grasos, o aminoácidos. El aparato digestivo transfiere más fácilmente estas moléculas más pequeñas a la sangre. En la segunda etapa, las moléculas pequeñas se convierten en unas cuantas unidades simples que desempeñan un papel central en el metabolismo. La más importante de éstas es el grupo acetilo de la acetil coenzima A (acetil CoA). La estructura de la acetil CoA se muestra en la figura 7.10. La tercera etapa consiste en la oxidación del grupo acetilo de la acetil CoA para formar dióxido de carbono y agua. Esto ocurre en un ciclo de reacciones de ocho pasos llamado ciclo del ácido cítrico, que también produce sustancias que hacen que el ADP se transforme en ATP

Como el ATP es rico en energía libre, se dice que es una molécula (o ion) de alta energía. A veces los enlaces del ATP se describen como enlaces de alta energía, pero esto no es correcto: en realidad los enlaces tienen energías bajas y se pueden romper fácilmente para formar ADP y liberar energía libre.

El ciclo del ácido cítrico también se conoce como ciclo de Krebs o ciclo de los ácidos tricarboxílicos (ATC).

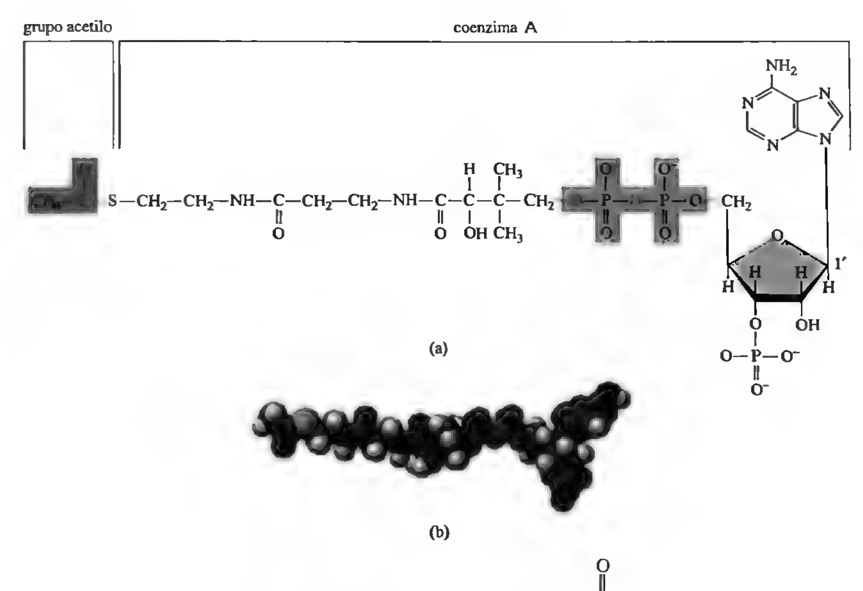


Figura 7.10 Estructura de la acetil coenzima A. El grupo acetilo ($CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}$—) en el extremo izquierdo de la molécula podría haberse formado de glucosa que provino originalmente de almidón.

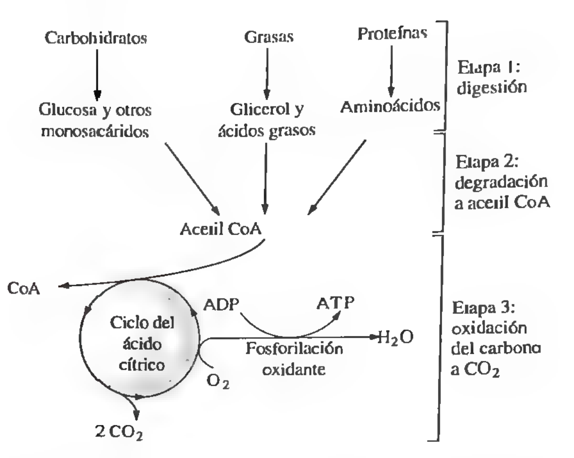


Figura 7.11 Energía libre y nutrimentos. La extracción de energía libre de Gibbs de los nutrimentos es un proceso de tres etapas. En la etapa 1, digestión, las moléculas grandes se dividen en moléculas más pequeñas. En la etapa 2, las moléculas pequeñas se convierten en grupos acetilo unidos a la coenzima A. En la etapa 3, el ciclo del ácido cítrico, los grupos acetilo se oxidan a dióxido de carbono y agua.

en un proceso llamado fosforilación oxidante. El proceso global de tres etapas se muestra en forma de diagrama en la figura 7.11.

Puesto que la conversión de ADP en ATP es endergónica, el ATP contiene energía libre de Gibbs almacenada. En el cuerpo, el ATP generado al metabolizarse glucosa u otros nutrimentos es un recurso de energía libre cómodo y fácil de utilizar, así como la electricidad generada quemando hulla o gas natural es un recurso de energía libre cómodo y fácil de utilizar en la sociedad moderna. El ATP puede desprender energía libre en paquetes de 30.5 kJ por cada ATP que se convierte en ADP. Este tamaño es conveniente para impulsar muchos procesos bioquímicos del cuerpo. Por ejemplo, como parte del metabolismo de la glucosa es necesario unir un grupo fosfato a la molécula de glucosa:

$$\text{glucosa} + H_2PO_4^- \longrightarrow \text{glucosa 6-fosfato} + H_2O + H^+ \qquad \Delta G°' = 13.8\ \text{kJ}$$

Esta reacción es endergónica por 13.8 kJ y por tanto no favorece a los productos. No ocurrirá si no se obliga a que ocurra.

La reacción endergónica puede forzarse acoplándola a la transformación de ATP en ADP.

$$ATP^{4-}(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow ADP^{3-}(ac) + H_2PO_4^-(ac) \qquad \Delta G° = -30.5 \text{ kJ}$$

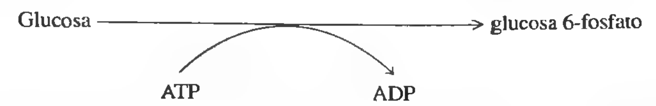
Observe que el $H_2PO_4^-(ac)$ que esta reacción produce puede servir para reaccionar con la glucosa en la primera reacción, con lo que ambas quedan acopladas directamente. Además, el agua que se produce en la primera reacción se consume en la segunda. El proceso global es

El "6" en glucosa 6-fosfato indica que el grupo fosfato se unió al carbono número 6 de la glucosa.

$$\text{Glucosa} + ATP^{4-} \longrightarrow \text{glucosa 6-fosfato}^{2-} + ADP^{3-} + H^+$$
$$\Delta G° = (-30.5 + 13.8) \text{ kJ} = -16.7 \text{ kJ}$$

El valor negativo de $\Delta G°$ indica que el proceso global es exergónico y favorece a los productos. Así, la transformación ATP ⟶ ADP puede forzar que la glucosa se combine con el ion dihidrógeno fosfato. Los 16.7 kJ de energía libre que se desprenden aparecen como energía térmica que el sistema transfiere a su entorno.

En bioquímica se acostumbra escribir estas ecuaciones con una notación abreviada que indica que están acopladas. El proceso que acabamos de describir se representaría así:



La línea curva indica que la transformación de ATP en ADP ocurre simultáneamente con la reacción de la glucosa, y que las dos están acopladas.

Fotosíntesis y energía libre de Gibbs

Tal vez el lector se esté preguntando de dónde obtienen los nutrimentos que ingerimos la energía libre de Gibbs que obviamente tienen. La obtienen de la energía solar a través de la fotosíntesis. La **fotosíntesis** es una serie de reacciones que ocurren en las plantas verdes y que combinan dióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno. Los carbohidratos y otros constituyentes de los vegetales que consumimos se derivan de la fotosíntesis. Si comemos carne, el animal del cual provino la carne probablemente comía plantas, así que derivó sus nutrimentos de la fotosíntesis vegetal. La reacción global de la fotosíntesis es simplemente lo opuesto a la oxidación de la glucosa:

$$6\ CO_2 + 6\ H_2O \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + O_2 \qquad \Delta G°' = 2870 \text{ kJ}$$

Esta reacción es endergónica y sólo puede ocurrir gracias a un aporte de energía libre en forma de luz solar. Es decir, la energía de la luz solar hace que este proceso, que favorece a los reactivos, forme cantidades apreciables de productos, y la energía libre de la luz solar se almacena en la glucosa y el oxígeno que se forman. Esto se muestra como diagrama en la figura 7.12.

Los organismos que pueden realizar fotosíntesis se denominan **fotótrofos** (literalmente, "que se alimentan de luz") porque pueden utilizar la luz solar para obtener la energía que necesitan. Los fotótrofos incluyen todas las plantas verdes, las algas y algunos grupos de bacterias. Los fotótrofos capturan la luz mediante sistemas de pigmentos fotosintéticos y almacenan su energía lumínica en enlaces químicos de moléculas como la glucosa. Todos los demás organismos pertenecen a la clase de los **quimiótrofos** ("que se alimentan de sustancias químicas"), que dependen de los enlaces químicos formados por los fotótrofos, para obtener energía. Todos los animales, los hongos y la mayor parte de las bacterias son quimiótrofos. Un mundo formado

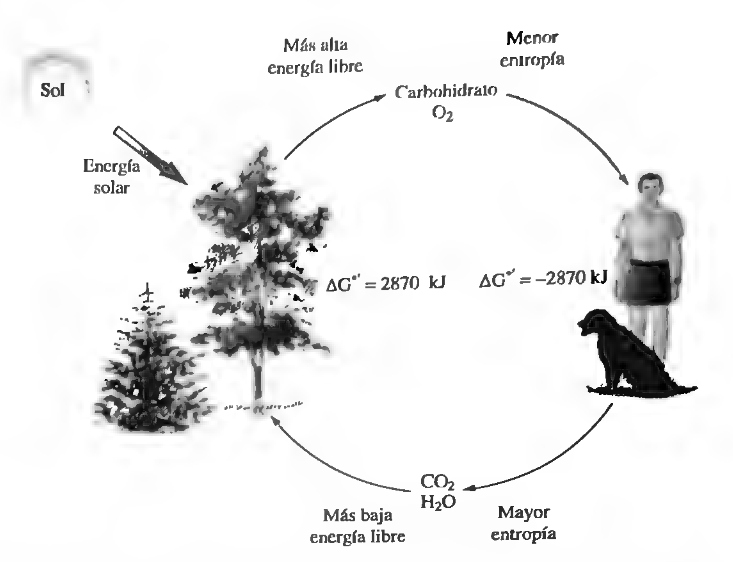


Figura 7.12 **Almacenamiento de energía libre solar por fotosíntesis.** La energía de los alimentos que ingerimos deriva de la energía solar a través de la fotosíntesis. Los organismos que pueden fotosinletizar combinan dióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno, que tienen una energía libre mucho mayor. Esa energía libre se libera cuando los carbohidratos se oxidan en los procesos metabólicos.

únicamente por quimiótrofos no duraría mucho tiempo porque sin los fotótrofos las reservas de alimentos desaparecerían casi de inmediato. Sin la luz solar y su capacidad para impulsar a un sistema que favorece a los reactivos para que forme productos (carbohidratos y oxígeno), los organismos como nosotros y prácticamente toda la biosfera del planeta Tierra no podrían existir.

Tanto los fotótrofos como los quimiótrofos aprovechan la energía libre almacenada durante la fotosíntesis utilizando la oxidación de la glucosa para impulsar un gran número de conversiones de ADP a ATP y utilizando después el ATP para acoplar reacciones endergónicas deseadas y hacer que ocurran. Así, el ATP es la "divisa" energética que usan minuto a minuto las células vivas. La energía libre que se desprende en estas reacciones o bien contribuye a la síntesis de moléculas que la célula necesita, o hace que se realice algún proceso deseable como la contracción muscular, o se disipa como energía térmica. Si el organismo capta más energía libre de la que necesita, el exceso se puede almacenar a largo plazo sintetizando grasas, que tienen casi dos veces más energía libre que una masa igual de carbohidratos.

Es importante que, cuando el ATP reacciona y hace que ocurran otras reacciones, el producto ADP sea muy similar al reactivo y se pueda reciclar fácilmente a ATP. Un estimado razonable de la cantidad de ATP que se convierte en ADP durante un día en la vida de un ser humano representativo es 117 mol. Puesto que la masa molar de la sal de sodio del ATP es de 551 g/mol, podemos calcular que

$$117 \text{ mol} \times \frac{551 \text{ g}}{\text{mol}} = 64{,}500 \text{ g ATP}$$

se convierten en ADP cada día. Esto equivale a 64.5 kg, que se acerca al peso corporal de 70 kg de una persona representativa. Obviamente, el ATP no es una molécula para el almacenamiento a largo plazo de la energía libre. Más bien, se recicla a partir de ADP según se va necesitando y se gasta casi de inmediato para realizar algún proceso necesario. Un cuerpo humano de 70 kg contiene sólo 50 g de ATP/ADP en total. Si tuviéramos que ingerir 64.5 kg de ATP al día para contar con energía li-

bre, sería un hábito muy costoso. El precio del ATP de un proveedor de laboratorios es actualmente de unos 10 dólares por gramo, así que el costo de proporcionar a cada uno de nosotros la energía que necesitamos cada día ascendería ¡a más de medio millón de dólares!

Ejercicio 7.11 **Reciclaje del ATP**

Con las cifras dadas para la cantidad de ATP que un ser humano representativo convierte en ADP cada día y la cantidad de ATP/ADP que en realidad está presente en el cuerpo, calcule el número de veces que cada molécula de ADP debe reciclarse a ATP cada día.

7.8 CONSERVACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE

Podemos aplicar los principios de la termodinámica para analizar el uso de la energía en nuestra sociedad industrial. Lo que llamamos comúnmente **conservación o ahorro de energía** *en realidad es conservación de energía útil: energía libre de Gibbs.* Al comparar los cambios de energía libre calculados utilizando las ecuaciones de este capítulo con las pérdidas reales de energía libre en los procesos industriales, los ecologistas e industrialistas pueden sugerir formas de minimizar la pérdida de energía libre. Por ejemplo, hay una gran cantidad de energía libre almacenada en el aluminio metálico y el oxígeno gaseoso en comparación con la mena de aluminio, que tiene la fórmula Al_2O_3. Por ello no sorprende que en muchos países haya programas importantes para reciclar el aluminio. Puede decirse lo mismo de casi cualquier metal: una vez reducidos de sus menas, los metales son depósitos de energía libre que deben mantenerse en sus formas reducidas para evitar el gasto de energía libre que se requiere para separarlos de la combinación química con oxígeno.

Al igual que el ATP del cuerpo, muchos compuestos pueden almacenar energía libre. Un ejemplo es el etileno. En 1995 se produjeron cerca de 47,000 millones de libras de este gas en Estados Unidos mediante la deshidrogenación del etano en plantas químicas como la que se muestra en la figura 7.13.

El problema de desafío conceptual PC-7.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

$$C_2H_6(g) \longrightarrow H_2(g) + C_2H_4(g) \qquad \Delta H° = +136.94 \text{ kJ} \qquad \Delta G° = +100.97 \text{ kJ}$$

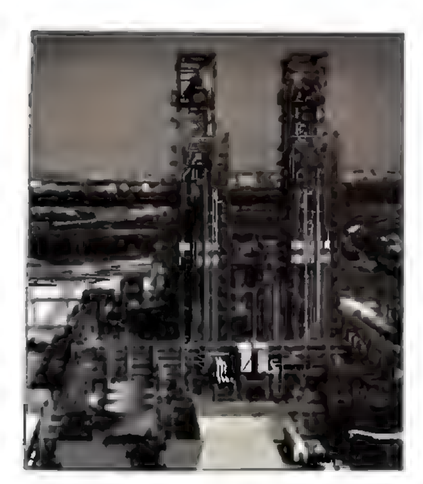


Figura 7.13 **Producción de polietileno.** Planta química de Houston, Texas, para la producción de etileno que luego se convertirá en polímeros. *(Cortesía de Phillips Petroleum Co.)*

Cuando se producen un mol de hidrógeno y un mol de etileno a partir de un mol de etano, es preciso aportar cerca de 101 kJ de energía libre de una fuente externa. Esta energía libre queda almacenada en los productos de la reacción. Gran parte del etileno se transforma en polietileno, un plástico empleado en muchos artículos de consumo (Sección 11.8). Puesto que la producción de etileno es la consumidora individual de energía libre de Gibbs más grande en la industria química, ha habido mucho interés en mejorar el proceso para ahorrar energía y dinero. Muchas pequeñas mejoras en la conversión de etano a etileno han dado pie a una reducción del 60% en el gasto de energía libre por kilogramo de etileno producido desde 1960. Aun así, los recursos energéticos que se emplean para formar etileno a partir de etano son cuatro veces el mínimo requerido (100.97 kJ). Esto se debe en gran medida a ineficiencias en la transferencia de energía desde fuentes externas al sistema de reacción.

La fabricación de etileno sólo tiene una eficiencia energética del 25%.

Es importante reconocer la imposibilidad de eliminar por completo el consumo de energía libre. Cada vez que algo sucede, sea una reacción química o un proceso físico, el estado final deberá tener menos energía libre que la que estaba disponible inicialmente. Esto equivale a decir que la entropía del Universo deberá haber aumentado durante el cambio, y se cumple para cualquier sistema en el que las sustancias iniciales se transforman en algo nuevo: cualquier sistema que favorece a los productos. Por tanto, siempre habrá pérdidas de energía libre. El objetivo del ahorro de energía es minimizarlas, no eliminarlas. Esto puede hacerse maximizando la eficiencia del acoplamiento entre las reacciones exergónicas y los procesos endergónicos que queremos que ocurran. Las ideas de la termodinámica nos ayudan a averiguar cómo hacerlo, y son la herramienta más potente con que contamos para ahorrar energía al tiempo que mantenemos un nivel de vida elevado.

Problema sinóptico

En un alto horno para producir hierro a partir de su mena, como el que se muestra al principio del capítulo, grandes cantidades de coque (que es principalmente carbono) se vacían en la parte alta del horno junto con la mena de hierro (que podemos suponer que es Fe_2O_3) y piedra caliza (que sirve para eliminar impurezas del hierro). El proceso global es

$$2\,Fe_2O_3(s) + 3\,C(s) \longrightarrow 4\,Fe(s) + 3\,CO_2(g)$$

Este proceso global puede verse como una combinación de varios pasos individuales:

$$2\,Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4\,FeO(s) + O_2(g)$$
$$2\,FeO(s) \longrightarrow 2\,Fe(s) + O_2(g)$$
$$2\,C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO(g)$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$

(a) Calcule el cambio de entalpía de cada paso, suponiendo una temperatura de 25 °C. ¿Qué pasos son exotérmicos y ¿cuáles son endotérmicos?
(b) Con base en las ecuaciones, prediga cuáles de los pasos individuales implicarían un incremento, y cuáles un decremento, en la entropía del sistema.
(c) Con base en sus resultados en las partes (a) y (b), ¿qué puede decir acerca de si se favorecen los productos o los reactivos a temperatura ambiente? ¿A una temperatura mucho más alta (> 1000 K)?
(d) Calcule el cambio de entropía y el cambio de energía libre de Gibbs para cada paso de la reacción, suponiendo una temperatura de 25 °C.
(e) Teniendo en mente la ecuación $\Delta G° = \Delta H° - T\,\Delta S°$ y el hecho de que el cambio de entalpía y el cambio de entropía de una reacción no varían mucho con la temperatura, ¿qué pendiente tendría una gráfica de $\Delta G°$ contra T para cada una de

las reacciones? ¿Para cuál reacción $\Delta G°$ se vuelve más negativo al aumentar la temperatura? ¿Para cuál se vuelve más positivo? ¿Concuerda esto con lo que predijo en la parte (c)?
(f) Use sus resultados de partes anteriores de este problema para estimar el cambio de energía libre de Gibbs para cada una de estas reacciones a una temperatura de 1500 K.
(g) ¿Cuál de los dos óxidos de hierro se reduce más fácilmente a 1500 K? ¿Cuál de las reacciones en las que intervienen compuestos de carbono favorece más a los productos a 1500 K? ¿Qué reacciones químicas cree que estén ocurriendo en la parte más caliente del alto horno?
(h) En las porciones del horno en las que la temperatura es de cerca de 800 K, ¿predeciría usted las mismas reacciones que en la parte de más alta temperatura? ¿Por qué sí o por qué no?
(i) Demuestre que los pasos individuales pueden combinarse para dar la reacción global. A partir de los cambios de entalpía, entropía y energía libre de Gibbs ya calculados, calcule esos cambios para la reacción global.
(j) En un alto horno típico, cada kilogramo de hierro producido requiere 2.5 kg de mena de hierro, 1 kg de coque y casi 6 kg de aire (para suministrar el oxígeno que oxida al coque y calienta el horno). ¿Cuánta energía libre de Gibbs se destruiría si el coque simplemente se quemara para formar dióxido de carbono? Dada la cantidad de hierro que se produce en un horno típico, ¿cuánta energía libre se almacena acoplando la oxidación del coque con la reducción de óxidos de hierro? ¿Qué porcentaje de la energía libre que se obtiene de la combustión del coque se desperdicia por kilogramo de hierro producido?

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- explicar por qué es más probable que la materia y la energía estén dispersas en lugar de estar concentradas en unas cuantas partículas en la nanoescala (Sección 7.1).
- usar la escala de temperatura absoluta o Kelvin en los cálculos (Sección 7.2).
- calcular el cambio de entropía para un proceso que ocurre a temperatura constante (Sección 7.2).
- usar reglas cualitativas para predecir el signo del cambio de entropía para un proceso (Sección 7.2).
- calcular el cambio de entropía para una reacción química, dada una tabla de valores de entropía molar estándar para elementos y compuestos (Sección 7.3).
- usar cambios de entropía y entalpía para predecir si una reacción favorece a los productos o no (Sección 7.4).
- describir la relación entre los cambios de entalpía y entropía de una reacción y el cambio de la energía libre de Gibbs (Sección 7.5).
- calcular el cambio de energía libre de Gibbs para una reacción a partir de valores dados en una tabla de energías libres molares estándar de formación (Sección 7.5).
- describir cómo un sistema que favorece a los reactivos se puede acoplar con un sistema que favorece a los productos para así llevar a cabo una reacción deseada (Sección 7.6).
- explicar cómo los sistemas biológicos utilizan reacciones acopladas para mantener el alto grado de orden que se observa en todos los organismos vivos; dar ejemplos de reacciones acopladas que son importantes en bioquímica (Sección 7.7).
- explicar la relación entre la energía libre de Gibbs y el ahorro de energía (Secciones 7.6 y 7.8).

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

ahorro de energía *(7.8)*
endergónica *(7.7)*
energía libre de Gibbs *(7.5)*
entropía *(7.2)*
escala de temperatura absoluta *(7.2)*
escala de temperatura Kelvin *(7.2)*
escala de temperatura termodinámica *(7.2)*
exergónica *(7.7)*
fotosíntesis *(7.7)*
fotótrofos *(7.7)*
metabolismo *(7.7)*
nutrimentos *(7.7)*
quimiótrofos *(7.7)*
segunda ley de la termodinámica *(7.4)*
sistema que favorece a los productos *(Introducción)*
sistema que favorece a los reactivos *(Introducción)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-7.A. Suponga que le invitan a participar en un juego, ya sea como el "jugador" o como la "casa". Se usa un par de dados para determinar el ganador. Cada dado es un cubo con un número diferente, del 1 al 6, en cada cara. El jugador lanza dos dados y suma los números que aparecen en la cara superior de cada dado para determinar el número que se lanzó. Obviamente, el número lanzado tiene un valor mínimo de 2 (si ambos dados muestran 1) y un máximo de 12 (si ambos dados muestran 6). El jugador inicia el juego con su primer lanzamiento de los dados. Si el jugador obtiene un 7 o un 11, gana en el primer lanzamiento y la casa pierde. Si el jugador no lanza un 7 ni un 11 en el primer lanzamiento, el número lanzado se convierte en el "punto", y el jugador debe lanzar de nuevo. Para ganar, el jugador deberá lanzar el punto otra vez antes de lanzar un 7 o un 11. Si el jugador lanza un 7 o un 11 antes de lanzar el punto por segunda vez, la casa gana. ¿Qué preferiría ser, el jugador o la casa? Explique claramente su decisión en términos de las probabilidades de lanzamiento de los dados.

PC-7.B. Suponga que se coloca un botón en el centro de un campo de fútbol y se lanza una moneda para decidir en qué dirección se moverá el botón, campo arriba o campo abajo. Cada vez que la moneda cae cara, el botón se mueve 10 cm hacia la línea de meta del oponente; cada vez que cae cruz, el botón se mueve 10 cm hacia la propia línea de meta. Su oponente concluye que después de muchos lanzamientos de la moneda lo más probable es que el botón permanezca dentro de una distancia de 10 cm del centro del campo, porque los lanzamientos producirán cara con la misma frecuencia que cruz. Usted lo duda porque sabe que las moléculas de perfume y las partículas en movimiento browniano se difunden alejándose de su fuente original aunque, igual que el botón, tienen tantas posibilidades de ser golpeadas desde una dirección como de ser golpeadas desde cualquier otra, por las moléculas en movimiento que las rodean. ¿Cómo explicaría el error de la conclusión de su oponente acerca del movimiento del botón?

PC-7.C. Cuando se transfiere energía térmica a una sustancia en su punto de fusión o punto de ebullición estándar, la sustancia funde o se vaporiza, pero su temperatura no cambia mientras lo hace. Es obvio, entonces, que la temperatura no puede ser una medida de "cuánta energía hay en una muestra de materia" ni de la "intensidad de energía en una muestra de materia". En el apartado "Reglas cualitativas para la entropía" (Sección 7.2) señalamos que los átomos y moléculas no son estacionarios, sino que están en constante movimiento. Al calentarse, su movimiento aumenta. Si esto es cierto, ¿qué característica de una muestra de materia podemos inferir que mide la temperatura?

PC-7.D. Suponga que es miembro de un grupo ambiental y le han pedido evaluar varias formas de entregar leche a los consumidores desde el punto de vista del ahorro de la energía libre. Piense en todas las formas en que se podría entregar leche, los tipos de recipientes que podrían usarse, las formas en que podrían transportarse y si los recipientes podrían reutilizarse (volver a llenarse) o reciclarse. Defina los problemas en términos de los tipos de información que necesitaría obtener, cómo analizaría la información, y los criterios que usaría para decidir cuáles sistemas usan la energía libre de la forma más eficiente. No trate de obtener los datos reales que usaría; sólo defina el problema con el grado de detalle suficiente para que alguien pueda obtener los datos necesarios con base en su planteamiento del problema.

Preguntas de repaso

1. Defina los términos "sistema que favorece a los productos" y "sistema que favorece a los reactivos". Dé un ejemplo de cada uno.
2. ¿Cuáles dos sentidos en que un estado químico final de un sistema puede ser más probable que su estado inicial?
3. Defina el término "entropía" y dé un ejemplo de muestra de materia que tenga cero entropía. ¿Qué unidades tiene la entropía? ¿En qué difieren de las unidades de la entalpía?
4. Enuncie cinco reglas cualitativas que sirvan para predecir los cambios de entropía cuando ocurren cambios físicos o químicos.

5. Enuncie la segunda ley de la termodinámica.
6. ¿Cuándo puede tener la certeza de que una reacción favorece a los productos? ¿Cuándo puede tener la certeza de que no lo hace?
7. Defina el cambio de energía libre de Gibbs de una reacción química en términos de sus cambios de entalpía y entropía.
8. ¿Por qué los materiales con mucha energía libre de Gibbs son útiles para la sociedad? Dé dos ejemplos de tales materiales.
9. ¿Cómo son importantes para *usted* los materiales con mucha energía libre de Gibbs? Dé dos ejemplos de tales materiales.
10. Defina los términos "endergónico" y "exergónico".
11. ¿Qué es el ciclo del ácido cítrico y por qué es importante para los organismos?
12. Describa dos formas de lograr que formen productos las reacciones en las que se favorecen los reactivos.
13. Describa el proceso por el que la luz solar se usa para convertir sustancias con mucha entropía y poca energía libre en sustancias con poca entropía y mucha energía libre.
14. Nombre la sustancia que almacena energía libre de Gibbs en su cuerpo y escriba la reacción química por la que se forma.
15. Un amigo suyo dice que el punto de ebullición del agua es dos veces el del ciclopentano, que hierve a 50 °C. Escriba un enunciado corto acerca de la validez de esta observación.

Probabilidad y reacciones químicas

16. Suponga que lanza una moneda. ¿Qué probabilidad hay de que la moneda caiga cara? ¿Qué probabilidad hay de que caiga cruz? Si lanza la moneda 100 veces, ¿cuál es el número más probable de caras y cruces que verá?
17. Considere dos matraces del mismo tamaño conectados por una llave de paso, como en la figura 7.2. Suponga que coloca una molécula en el interior. ¿Qué probabilidad hay de que la molécula esté en el matraz A? ¿Y de que esté en el matraz B? Si coloca 100 moléculas en el sistema de dos matraces, ¿cuál es la distribución más probable de las moléculas? ¿Cuál distribución tiene más entropía?
18. Suponga que tiene cuatro moléculas idénticas, rotuladas 1, 2, 3 y 4. Dibuje 16 diagramas sencillos de dos matraces como en la figura 7.2 e ilustre todas las posibles distribuciones de las cuatro moléculas en los dos matraces. ¿Cuántas de esas distribuciones tienen dos moléculas en cada matraz? Con base en este resultado, ¿cuál es el acomodo más probable de las moléculas? ¿Cuál tiene mayor entropía?

Medición de dispersión o desorden: entropía

19. Exprese el punto de fusión del hielo y el punto de ebullición del agua en tres escalas de temperatura diferentes: Celsius, Fahrenheit y Kelvin. ¿Cuáles dos de estas escalas de temperatura tienen diferencias de temperatura de un grado del mismo tamaño? Compare el tamaño del grado de la tercera escala con el de las otras dos.
20. Tome las temperaturas que se mencionan en los enunciados siguientes y conviértalas a las otras dos escalas de temperatura:
   (a) En la cima de una de las montañas Rocallosas, el agua hierve a 187 °F.
   (b) Caliente el horno a 350 °F y luego meta el pastel.
   (c) El punto de congelación del mercurio es de −40 °C.
   (d) Las temperaturas dentro de las flamas pueden alcanzar los 1300 °C.
   (e) La temperatura más baja observada es muy cercana a 0 K.
   (f) La temperatura en la superficie del Sol es de cerca de 5000 K.
   (g) A pleno sol en el desierto la temperatura puede ascender a los 125 °F.
   (h) La temperatura normal de nuestro cuerpo es de 98.6 °F.
21. Para cada uno de los procesos siguientes, diga si esperaría que el cambio de entropía del sistema sea positivo o negativo:
   (a) Vapor de agua (el sistema) se deposita como cristales de hielo en una ventana fría.
   (b) Una lata de bebida gaseosa ya no burbujea. (Considere la bebida pero no la lata como el sistema. ¿Qué sucede con la entropía del gas disuelto?)
   (c) Un soplador de vidrio lo calienta (el sistema) a su temperatura de ablandamiento.
   (d) Hierve agua.
   (e) Una cucharadita de azúcar se disuelve en una taza de café. (El sistema consiste en el azúcar y el café.)
   (f) En una gruta se precipita el carbonato de calcio del agua y se forman estalactitas y estalagmitas. Considere sólo el carbonato de calcio como el sistema.
22. Para cada uno de los pares siguientes, indique cuál tiene la entropía más alta y explique por qué.
   (a) Una muestra de CO_2 sólido a −78 °C o vapor de CO_2 a 0 °C
   (b) Azúcar sólida o la misma azúcar disuelta en una taza de té
   (c) Dos vasos de 100 mL, uno con agua pura y el otro con alcohol puro, o un vaso que contiene las mismas muestras de agua y alcohol después de mezclarlas.
23. Diga cuál sustancia tiene mayor entropía en cada uno de los pares siguientes y explique por qué.
   (a) Una muestra de silicio puro (que se usará en un chip para computadora) o un trozo de silicio que contiene trazas de otros átomos como B o P
   (b) Un cubo de hielo o la misma masa de agua líquida, ambos a 0 °C
   (c) Una muestra de I_2 puro o la misma masa de vapor de yodo, ambas a temperatura ambiente
24. Comparando las fórmulas y estados de cada par de compuestos, indique cuál esperaría que tenga más entropía por mol a la misma temperatura, y explique por qué.
   (a) $NaCl(s)$ o $CaO(s)$
   (b) $Cl_2(g)$ o $P_4(g)$
   (c) $CH_3NH_2(g)$ o $(CH_3)_2NH(g)$
   (d) $Au(s)$ o $Hg(\ell)$
25. Para cada uno de los sistemas químicos siguientes, prediga si el cambio de entropía será positivo o negativo cuando la reacción ocurra en la dirección en que está escrita.
   (a) $C_2H_4(g) + H_2(g) \rightarrow C_2H_6(g)$

(b) $CH_3OH(\ell) + \frac{3}{2}\ O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$
(c) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightarrow 2\ NH_3(g)$
(d) $CaCO_3(s) \rightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
(e) $CH_3OH(\ell) \rightarrow CO(g) + 2\ H_2(g)$
(f) $Br_2(\ell) + H_2(g) \rightarrow 2\ HBr(g)$
(g) $C_3H_8(g) \rightarrow C_2H_4(g) + CH_4(g)$

Cálculo de cambios de entropía

26. Calcule el cambio de entropía, $\Delta S°$, para la vaporización de etanol, C_2H_5OH, en el punto de ebullición, 78.3 °C. El calor de vaporización del alcohol es 39.3 kJ/mol.

$$C_2H_5OH(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(g) \qquad \Delta S° = ?$$

27. No hace muchos años, el éter dietílico, $(C_2H_5)_2O$, se usaba como anestésico. Calcule el cambio de entropía, $\Delta S°$, para la vaporización del éter si su calor de vaporización es 26.0 kJ/mol en el punto de ebullición 35.0 °C?

28. La entropía molar estándar del vapor de metanol, $CH_3OH(g)$, es 239.8 J/(K·mol). Calcule (a) el cambio de entropía para la vaporización de 1 mol de metanol (vea la Tabla 7.1); (b) la entalpía de vaporización del metanol, suponiendo que $\Delta S°$ no depende de la temperatura y tomando el punto de ebullición del metanol como 64.6 °C.

29. Verifique sus predicciones para la pregunta 25 calculando el cambio de entropía para cada reacción. Las entropías molares estándar que no están en la tabla 7.1 se pueden encontrar en el apéndice J.

La entropía y la segunda ley de la termodinámica

30. ¿Puede predecir si la reacción siguiente favorece a los productos o a los reactivos? Explique su respuesta brevemente.

$$Mg(s) + \frac{1}{2}\ O_2(g) \longrightarrow MgO(s) \qquad \Delta H° = -601.70 \text{ kJ}$$

31. Explique brevemente por qué cada una de las reacciones siguientes favorece a los productos.
(a) La combustión del propano.

$$C_3H_8(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 3\ CO_2(g) + 4\ H_2O(\ell)$$

(b) La reacción entre un carbonato metálico y un ácido.

$$CuCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CuSO_4(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

32. ¿Qué signo tienen los cambios de entalpía y de entropía para la ruptura del agua y formación de hidrógeno y oxígeno gaseosos, un proceso muy endotérmico? ¿Es probable que esta reacción favorezca a los productos? Explique su respuesta brevemente.

33. El octano es el producto de añadir hidrógeno al 1-octeno.

$$\underset{\text{1-octeno}}{C_8H_{16}(g)} + H_2(g) \longrightarrow \underset{\text{octano}}{C_8H_{18}(g)}$$

Las entalpías de formación son

$$\Delta H_f^\circ\ [C_8H_{16}(g)] = -82.93 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta H_f^\circ\ [C_8H_{18}(g)] = -208.45 \text{ kJ/mol}$$

¿Es probable que esta reacción favorezca a los productos o a los reactivos? Explique su razonamiento brevemente.

34. Clasifique cada una de las reacciones como de uno de los cuatro tipos que se resumen en la tabla 7.2.
(a) $Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \rightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$
$\Delta H°_{rxn} = -851.5$ kJ $\qquad \Delta S° -37.5$ J/K
(b) $N_2(g) + 2\ O_2(g) \rightarrow 2\ NO_2(g)$
$\Delta H°_{rxn} = 66.4$ kJ $\qquad \Delta S° = -122$ J/K

35. Clasifique cada una de las reacciones como de uno de los cuatro tipos que se resumen en la tabla 7.2.
(a) $C_6H_{12}O_6(s) + 6\ O_2(g) \rightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$
$\Delta H°_{rxn} = -673$ kJ $\qquad \Delta S° = 60.4$ J/K
(b) $MgO(s) + C(\text{grafito}) \rightarrow Mg(s) + CO(g)$
$\Delta H°_{rxn} = 491.18$ kJ $\qquad \Delta S° = 197.67$ J/K

Energía libre de Gibbs

36. ¿Es probable que la combustión del etano, C_2H_6, sea una reacción que favorece a los productos?

$$C_2H_6(g) + \frac{7}{2}\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$$

Llegue a su respuesta calculando el valor de $\Delta S_{universo}$. Los valores necesarios de ΔH_f° y $S°$ están en el apéndice J. ¿Su respuesta calculada concuerda con su idea preconcebida de esta reacción? Verifique su resultado calculando el valor de $\Delta G°$ para este sistema químico.

37. La reacción del magnesio con agua puede servir para calentar alimentos.

$$Mg(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow Mg(OH)_2(s) + H_2(g)$$

¿Se predice que esta reacción favorecerá a los productos? Contéstelo calculando el valor de $\Delta S_{universo}$. Busque los datos necesarios en el apéndice J. Verifique su resultado calculando el valor de $\Delta G°$ para este sistema químico.

38. Añada una columna para la energía libre de Gibbs a la tabla 7.2.
(a) Para las líneas primera y última de la tabla, indique si ΔG es positivo o negativo.
(b) Si $\Delta H_{sistema}$ y $\Delta S_{sistema}$ son ambos negativos, ¿ΔG es positivo o negativo o depende de la temperatura? Si depende de la temperatura, ¿en qué consiste la dependencia?

39. Analice las siguientes afirmaciones del texto de la sección 7.5. En cada caso indique cómo la afirmación lleva a la conclusión citada.
(a) Si la reacción es exotérmica (ΔH negativo) y si la entropía del sistema aumenta (ΔS positivo), ΔG deberá ser negativo y la reacción favorecerá a los productos.
(b) Si ΔH y ΔS tienen el mismo signo, la magnitud de T determina si ΔG es negativo o no y si la reacción favorecerá o no a los productos.

40. Prediga si la reacción que sigue favorece a los productos o a los reactivos calculando $\Delta G°$ a partir de los cambios de entropía y entalpía para la reacción a 25 °C.

$$H_2(g) + CO_2(g) \longrightarrow H_2O(g) + CO(g)$$

$\Delta H°_{rxn} = 41.17$ kJ $\qquad \Delta S° = 42.08$ J/K

41. Prediga si la reacción que sigue favorece a los productos o a los reactivos calculando $\Delta G°$ a partir de los cambios de entropía y entalpía para la reacción a 25 °C.

$$SiO_2(s) + C(s) \longrightarrow Si(s) + CO_2(g)$$

Si esto funcionara, sería una buena forma de producir silicio puro, crucial en la industria de los semiconductores, a partir de arena (SiO_2). En vista de sus resultados, comente si funcionaría o no.

42 Calcule $\Delta G°$ para las reacciones de la arena con el fluoruro de hidrógeno y el cloruro de hidrógeno. Explique por qué el fluoruro de hidrógeno ataca el vidrio pero el cloruro de hidrógeno no.

$$SiO_2(s) + 4\ HF(g) \longrightarrow SiF_4(g) + 2\ H_2O(g)$$

$$SiO_2(s) + 4\ HCl(g) \longrightarrow SiCl_4(g) + 2\ H_2O(g)$$

(*Sugerencia:* Decida si cada reacción favorece a los productos o a los reactivos calculando $\Delta G°$ a 25 °C a partir de las energías libres estándar de formación que se dan en el apéndice J.)

43. Muchos carbonatos metálicos se pueden descomponer al óxido metálico y dióxido de carbono por calentamiento.

$$MgCO_3(s) \longrightarrow MgO(s) + CO_2(g)$$

Determine los cambios de entalpía, entropía y energía libre para esta reacción a 25 °C. ¿Favorece a los productos o a los reactivos? Comente acerca de los signos de $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para la reacción.

44. Algunos óxidos metálicos se pueden descomponer al metal y a oxígeno a temperaturas relativamente bajas. ¿La descomposición del óxido de plata favorece a los productos a 25 °C?

$$Ag_2O(s) \longrightarrow 2\ Ag(s) + \tfrac{1}{2}\ O_2(g)$$

Si no es así, ¿los favorecería si se eleva la temperatura? ¿A qué temperatura la reacción favorece a los productos? (*Sugerencia:* Calcule la temperatura en la que $\Delta G° = 0$.)

Energía libre de Gibbs y recursos energéticos

45. Sería muy útil poder usar el poco costoso carbono de la hulla para sintetizar moléculas orgánicas más complejas como los combustibles gaseosos y líquidos. En este capítulo se mostró que la formación de metano a partir de hulla y agua favorece a los reactivos y no puede ocurrir si no hay transferencia de energía desde el exterior. En este problema examinamos la factibilidad de otras reacciones con hulla y agua.

(a) Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción entre la hulla (carbono) y el vapor de agua para formar etano gaseoso, propano gaseoso y metanol líquido, con dióxido de carbono como subproducto.

(b) Utilizando los datos del Apéndice J, calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para cada reacción, y luego comente si alguna de ellas sería un método factible para obtener los productos indicados.

46. La reacción global que ocurre en un alto horno para la reducción de hierro a partir de su mena es la combinación de Fe_2O_3 y carbono sólido para formar hierro metálico y dióxido de carbono.

(a) Escriba una ecuación balanceada para este proceso y calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para la reacción.

(b) ¿Esta reacción favorece a los productos o a los reactivos a 25°C? ¿La reacción favorece más a los productos o más a los reactivos a medida que se eleva la temperatura?

(c) Las reacciones de un alto horno ocurren realmente así:

$$2\ C(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO(g)$$

$$Fe_2O_3(s) + 3\ CO(g) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$$

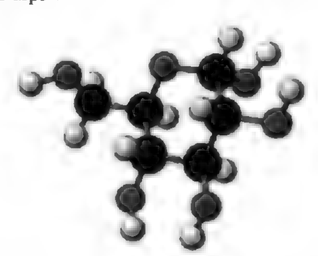
Calcule $\Delta H°$, $\Delta S°$ y $\Delta G°$ para cada reacción, y luego muestre que el acoplamiento, o combinación, de estas reacciones equivale a la reacción de la parte (a) de esta pregunta.

Energía libre y sistemas biológicos

47. Defina los siguientes términos importantes en bioquímica: metabolismo, nutrimentos, ATP, ADP, fosforilación oxidativa, reacciones acopladas, fotótrofos, quimiótrofos, fotosíntesis.

48. Cuando comemos un dulce, ¿cómo almacena nuestro cuerpo la energía libre que se desprende durante la oxidación de los azúcares (glucosa y otros carbohidratos) del dulce? ¿Cuál fue la fuente original de la energía libre requerida para sintetizar los azúcares antes de que se incluyeran en el dulce?

49. La estructura molecular de una forma de glucosa, $C_6H_{12}O_6$, tiene este aspecto:



La glucosa se puede oxidar a dióxido de carbono y agua según la ecuación

$$C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2 \longrightarrow 6\ CO_2 + 6\ H_2O$$

(a) Utilizando el método descrito en el capítulo 6 para estimar cambios de entalpía a partir de energías de enlace, estime $\Delta H°$ para la oxidación de esta forma de glucosa. Haga una lista de todos los enlaces rotos y formados en este proceso.

(b) Compare su resultado con el valor experimental de −2816 kJ para la combustión de un mol de glucosa. ¿Por que podría haber una diferencia entre este valor y el que calculó en la parte (a)?

50. Otro paso del metabolismo de la glucosa, que ocurre después de la formación de glucosa-6-fosfato, es la conversión de fructosa-6-fosfato en fructosa-1,6-difosfato

$$\text{fructosa-6-fosfato} + H_2PO_4^- \longrightarrow \text{fructosa-1,6-difosfato} + H_2O + H^+$$

(a) Esta reacción tiene un cambio de energía libre de Gibbs de +16.7 kJ por mol de fructosa-6-fosfato. ¿Es endergónica o exergónica?

(b) Escriba la ecuación para la formación de 1 mol de ADP a partir de ATP, para la cual $\Delta G° = -30.5$ kJ.

(c) Acople estas dos reacciones para obtener un proceso exergónico; escriba su ecuación química global y calcule el cambio de energía libre de Gibbs.

51. En las células musculares sometidas a ejercicio vigoroso, la glucosa se convierte en ácido láctico ("lactato"), $CH_3CHOHCOOH$, por la reacción química

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 2\ CH_3CHOHCOOH \qquad \Delta G° = -197\ kJ$$

(a) Si toda la energía libre de Gibbs de esta reacción se usara para convertir ADP en ATP, ¿cuántos moles de ATP se producirían por mol de glucosa?
(b) La reacción real implica la producción de 3 mol de ATP por mol de glucosa. Calcule $\Delta G°$ para esta reacción. ¿La reacción favorece a los productos o a los reactivos?

52 La oxidación biológica del etanol, C_2H_5OH, también es una fuente de energía libre. ¿La oxidación de 1 g de etanol da más o menos energía que la oxidación de 1 g de glucosa? (*Sugerencia:* Escriba la ecuación balanceada para la producción de dióxido de carbono y agua a partir de etanol y oxígeno, y use el apéndice J.) Comente los posibles problemas de reemplazar la glucosa por etanol en su dieta.

Conservación de la energía libre

53. ¿Qué recursos usa la sociedad humana para suministrar energía libre de Gibbs? (*Sugerencia:* Considere información que aprendió en el capítulo 6.)

54. Durante un día, lleve una bitácora de todas las actividades que realice que consuman energía libre. Distinga entre la energía libre provista por el metabolismo de nutrimentos y la provista por otros recursos energéticos.

Preguntas generales

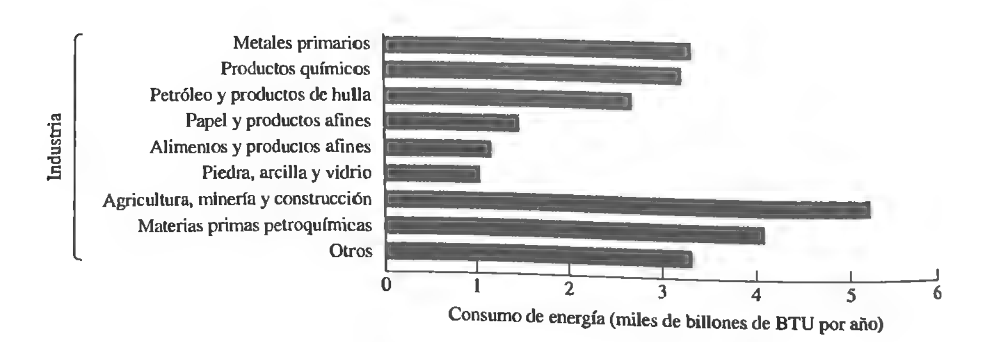
55. Este problema le ayudará a entender la dependencia de la economía estadounidense de la energía. Con referencia a la figura que sigue, calcule la energía (en joules) consumida por las industrias agrícola, minera y de la construcción

(a) En un año.
(b) En un día.
(c) En un segundo.
(d) Recordando que 1 watt es el consumo de 1 joule en un segundo, calcule las necesidades de potencia promedio de estas industrias en watts.
(e) Suponiendo una población estadounidense de 280 millones de personas, calcule la potencia requerida por las industrias agrícola, minera y de la construcción *por persona en Estados Unidos.*
(f) Suponga que firmó un contrato para suministrar esa energía a esas industrias durante un año comiendo glucosa y proporcionándoles la energía que resulta de su oxidación en su cuerpo. ¿Cuánta glucosa tendría que comer cada día para cumplir con su contrato? Suponga que a alguien más le corresponde encontrar la forma de transferir a las industrias la energía almacenada en su ATP.
(g) Un velocista olímpico consume energía a razón de 700 a 900 watts durante una carrera. Compare esta cifra con la que calculó en (f) y saque conclusiones acerca de la factibilidad de cumplir con su contrato.

56. Investigue la factibilidad de que cada familia estadounidense produzca suficiente agua para sus propias necesidades por la combustión de hidrógeno y oxígeno, y utilizando la producción de energía libre resultante para satisfacer sus necesidades de energía. No trate de recabar los datos reales que usaría, sólo defina el problema con suficiente detalle como para que alguien más puede obtener los datos necesarios y realizar los cálculos.

Aplicación de conceptos

57. Utilizando la segunda ley de la termodinámica, explique por qué es muy difícil separar la yema y la clara de un huevo revuelto. ¿Quién fue Humpty-Dumpty? ¿Por qué su momento de gloria ilustra la segunda ley de la termodinámica?



58. En la práctica química con la liga de caucho averiguamos que la relajación del caucho es endotérmica. Las moléculas que constituyen el caucho son cadenas largas de átomos de carbono, y cuando la banda se estira las cadenas se enderezan. Cuando el caucho se relaja, las cadenas vuelven a un estado enredado y enrollado. ¿Qué sucede con la entropía de la liga cuando una liga estirada se relaja?

59. En práctica química del capítulo 6 exploramos el calor que produce la corrosión del hierro para formar óxido de hierro. Examine las entalpías de formación de otros óxidos metálicos de la tabla 6.4 o el apéndice J y comente sus observaciones. ¿Las oxidaciones de metales generalmente son endotérmicas o exotérmicas? ¿Suelen favorecer a los productos o a los reactivos?

60. Explique cómo aumenta la entropía del Universo cuando se fabrica una lata de aluminio metálico a partir de mena de aluminio. El primer paso es la extracción de la mena, que es primordialmente una forma de Al_2O_3, del suelo. Después de purificarlo separándolo de óxidos de silicio y hierro, el óxido de aluminio se transforma en el metal con un aporte de energía eléctrica.

$$2\,Al_2O_3(s) \xrightarrow{\text{energía eléctrica}} 4\,Al(s) + 3\,O_2(g)$$

61. Explique por qué aumenta la entropía del sistema cuando NaCl sólido se disuelve en agua?

62. Explique cómo los sistemas biológicos aprovechan el acoplamiento de reacciones para mantener el elevado grado de orden que exhiben todos los seres vivos.

CAPÍTULO

8 Configuraciones electrónicas, periodicidad y propiedades de los elementos

Exploración mediante IRM (MRI), procesada por computadora, de un cerebro humano normal con la glándula pituitaria señalada con una flecha blanca. La radiación de radiofrecuencia empleada en la formación de imágenes por resonancia magnética no tiene la suficiente energía como para romper enlaces químicos, pero otras formas de radiación como la luz ultravioleta y los rayos X tienen mucha energía. ● ¿Podrían los fotones de luz energizados desalojar un electrón de un metal? Después de estudiar este capítulo deberá poder resolver el problema sinóptico, que se relaciona con la energía y otras propiedades de la radiación de diferentes clases que proviene de los átomos excitados.

Mendeleev organizó una tabla periódica para resumir sus observaciones experimentales. Él no tenía una teoría ni un modelo para explicar por qué todos los metales alcalinotérreos se combinan con el oxígeno en una proporción atómica de 1:1 —simplemente así sucede. Sin embargo, a principios del siglo XX se supo que los átomos contienen electrones. Como resultado de estos hallazgos, las explicaciones de las tendencias periódicas en las propiedades físicas y químicas de los elementos comenzaron a basarse en un entendimiento del acomodo de los electrones dentro de los átomos en lo que ahora llamamos configuraciones electrónicas. Estudios de la interacción de la luz con los átomos y moléculas revelaron que los electrones de los átomos están dispuestos en capas aproximadamente concéntricas. Los electrones de la capa más exterior se denominan electrones de valencia; su número y ubicación son los principales factores que determinan la reactividad química. En este capítulo describiremos la relación entre la configuración electrónica de los átomos y sus propiedades. Se hará hincapié especialmente en el uso de la tabla periódica para deducir la configuración electrónica de los átomos y de los iones.

8.1 RADIACIÓN ELECTROMAGNÉTICA Y MATERIA

Las teorías acerca de la energía y el acomodo de los electrones en los átomos se basan en estudios experimentales de la interacción de la materia con la radiación electromagnética, de la cual la luz visible es una forma que casi todos conocemos. El ojo humano puede distinguir el espectro de colores que compone la luz visible. Resulta interesante el que alguna forma de materia siempre está asociada a cualquier color de luz que los ojos pueden percibir. Por ejemplo, el brillo rojo de un anuncio de neón proviene de sus átomos excitados con electricidad, y los espectáculos pirotécnicos son visibles a causa de la luz que emiten los iones metálicos excitados por el calor de las reacciones explosivas. ¿Alguna vez se ha preguntado cómo se producen tan variados colores de luz?

Cuando los átomos ganan energía, digamos, por haber sido expuestos al calor o a la luz, se describen como "excitados". La energía adicional es absorbida por los electrones, que luego la liberan en forma de radiación electromagnética, con parte de ella en la región de la luz visible. Todos conocemos la radiación electromagnética y

La rapidez de la luz a través de una sustancia (aire, vidrio, agua, etc.) depende de la constitución química de la sustancia y de la longitud de onda de la luz. En esta se basa el uso de un prisma de vidrio para dispersar la luz, y es la explicación del arco iris. La velocidad del sonido también depende del material que atraviesa.

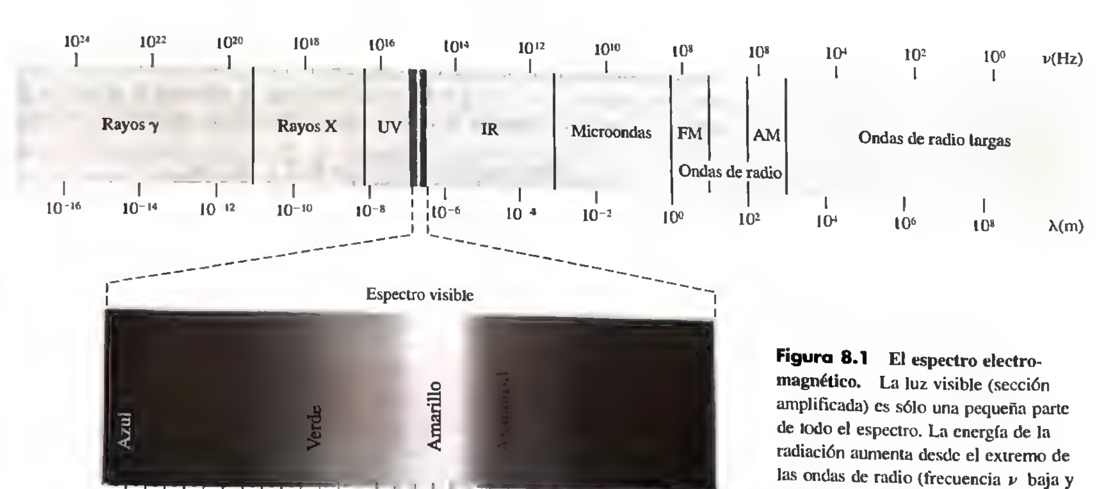


Figura 8.1 El espectro electromagnético. La luz visible (sección amplificada) es sólo una pequeña parte de todo el espectro. La energía de la radiación aumenta desde el extremo de las ondas de radio (frecuencia ν baja y longitud de onda larga, λ) hasta el extremo de los rayos gamma (frecuencia alta y longitud de onda corta).

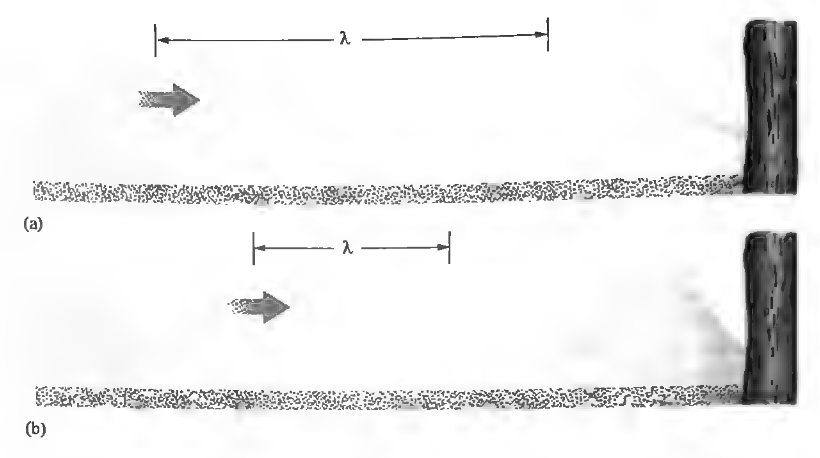


Figura 8.2 Longitud de onda y frecuencia de ondas en el agua. Las ondas se mueven hacia el poste. (a) La onda tiene una longitud de onda larga (λ grande) y baja frecuencia (el número de veces que su cresta choca con el poste cada segundo). (b) La onda tiene longitud de onda más corta y frecuencia más alta (choca con el poste más veces en cada unidad de tiempo).

sus aplicaciones; la luz solar, los faros de los automóviles, los rayos **X** que usa el dentista, los hornos de microondas y las ondas de radio que usamos para la comunicación son unos cuantos ejemplos (Figura 8.1). Estos tipos de radiaciones parecen muy diferentes, pero en realidad son muy similares. Toda la **radiación electromagnética** consiste en campos eléctricos y magnéticos oscilantes que viajan a través del espacio con la misma rapidez (la "velocidad de la luz": 186,000 millas/segundo o 2.998×10^8 m/s en el vacío). Las distintas clases de radiación electromagnética se pueden describir en términos de su frecuencia (ν) y su longitud de onda (λ). Como se ilustra en la figura 8.2, la **longitud de onda** es la distancia entre crestas (o valles) de una onda, y la **frecuencia** es el número de ondas completas que pasan por un punto en un tiempo dado (ciclos por segundo). La frecuencia de la radiación electromagnética está relacionada con su longitud por

$$\nu\lambda = c$$

donde c es la velocidad de la luz. Una gráfica de la intensidad de la luz en función de su longitud de onda o frecuencia se denomina **espectro.** En la figura 8.1 se dan valores de longitud de onda y de frecuencia para varias regiones del espectro electromagnético.

Un ejemplo de cálculo ilustrará la relación entre la longitud de onda y la frecuencia. Si la luz anaranjada tiene una longitud de onda de 625 nm, ¿qué frecuencia tiene? Usamos la ecuación $\nu\lambda = c = 2.998 \times 10^8$ m/s. (Puesto que la velocidad de la luz está en metros por segundo, la longitud de onda en nanómetros deberá convertirse en metros.)

$$625 \text{ nm}\left(1 \times 10^{-9}\frac{\text{m}}{\text{nm}}\right) = 6.25 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^8 \text{ m/s}}{6.25 \times 10^{-7} \text{ m}} = 4.80 \times 10^{14}/\text{s, o } 4.80 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$$

La unidad hertz (ciclos/s o s^{-1}) se llama así en honor de Heinrich Hertz (1857-1894), un físico alemán.

Las unidades que son recíprocas, como 1/s, a menudo se representan con exponentes negativos, como s^{-1}, que significa "por segundo". Una frecuencia de 4.80×10^{14} s^{-1} significa que 4.80×10^{14} ondas pasan por un punto fijo cada segundo. A la unidad de frecuencia por segundo (s^{-1}) se le denomina hertz (Hz).

Como se aprecia en la figura 8.1, la luz visible es sólo una porción pequeña del espectro electromagnético. La radiación con longitud de onda más corta incluye la radiación ultravioleta (que causa las quemaduras de sol), los rayos **X** y los rayos gamma (γ) (que se emiten durante la desintegración radiactiva de algunos átomos (⇐ *pág. 37*)). La radiación infrarroja, del tipo que sentimos como calor de una flama, tiene longitudes de onda más largas que las de la luz visible. Aún más larga es la longitud de onda de la radiación de un horno de microondas o la de las transmisiones de televisión y radio.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 8.1 Longitud de onda y frecuencia

Los reproductores de discos compactos usan láseres que emiten luz con una longitud de onda de 785 nm. ¿Qué frecuencia tiene esta luz en hertz?

Respuesta 3.82×10^{14} Hz

Explicación Reacomodamos la ecuación que relaciona la longitud de onda, la frecuencia y la velocidad de la luz para calcular la respuesta con las unidades correctas.

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s}}{7.85 \times 10^{-7}\ \text{m}} = 3.82 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1} \text{ o } 3.82 \times 10^{14}\ \text{Hz}$$

Práctica de resolución de problemas 8.1

Si su estación de radio FM favorita transmite a una frecuencia de 104.5 MHz (donde 1 MHz = 1 megahertz = $10^6\ \text{s}^{-1}$), ¿qué longitud de onda (en metros) tiene la radiación que emite esa estación?

Ejercicio 8.1 Frecuencia y longitud de onda

¿La frecuencia de la luz aumenta o disminuye al aumentar su longitud de onda?

Ejercicio 8.2 Estimación de longitudes de onda

El tamaño de una antena de radio es proporcional a la longitud de onda de la radiación. La gente usa teléfonos celulares cuyas antenas a menudo tienen menos de 3 pulgadas mientras que los submarinos usan antenas de hasta de 2000 m de largo. ¿Cuál está usando ondas de radio de más alta frecuencia?

8.2 TEORÍA CUÁNTICA DE PLANCK

¿Alguna vez se ha sentado cerca de un calefactor de resistencia eléctrica esperando que se caliente? Desde luego que no puede ver los átomos metálicos del alambre del calefactor, pero a medida que la energía eléctrica fluye por el alambre, los átomos ganan energía y luego la emiten como radiación. Primero el alambre emite una pequeña cantidad de calor que se puede sentir (radiación infrarroja). A medida que el alambre se pone más caliente, comienza a brillar (emitir luz visible), emitiendo primero luz roja y luego anaranjada. Si el alambre se calienta mucho, se ve casi blanco. La figura 8.3 muestra el espectro típico de un objeto que se calienta.

Figura 8.3 Espectro de la radiación emitida por un objeto caliente. La línea inferior es el espectro del objeto cuando está "al rojo vivo". La intensidad máxima coincide con la región roja del espectro. A medida que aumenta la temperatura del objeto, la intensidad máxima de la luz emitida se desplaza hacia el anaranjado y luego al amarillo. A temperaturas muy altas, el objeto está "al rojo blanco" porque todas las longitudes de onda de la luz visible tienen la misma intensidad.

A fines del siglo XIX, los científicos intentaron explicar la naturaleza de estas emisiones de los objetos calientes. Ellos suponían que los átomos de un alambre caliente, al vibrar, causaban la emisión de vibraciones electromagnéticas (ondas de luz), y que esas ondas podían tener cualquier frecuencia dentro de un intervalo que variaba continuamente. La teoría predecía que, al calentarse más un objeto al ganar más energía, su color debería desplazarse hacia el azul y finalmente hasta el violeta y más allá, pero nunca se observó que un objeto lo hiciera.

En 1900, Max Planck (1858-1947) dio una explicación del espectro de un cuerpo calentado. Sus ideas contenían las semillas de una revolución en el pensamiento científico. Intuyó lo que entonces era una suposición increíble: cuando un átomo de un objeto caliente emite radiación, hay una cantidad mínima de energía que en determinado momento se puede emitir. Esto quiere decir que debe haber una cierta cantidad de energía para que pueda ser emitida, como si esa energía tuviera que estar en un paquete de magnitud determinada, de modo que no es posible emitir una cantidad menor, así como un átomo es el paquete más pequeño de un elemento. Planck llamó a este paquete de energía **cuanto,** afirmó además que la energía de un cuanto está relacionada con la frecuencia de la radiación mediante la ecuación

Un cuanto es la unidad más pequeña posible de una cantidad definida; por ejemplo, la unidad de energía más pequeña posible para la radiación electromagnética de una frecuencia dada.

$$E_{\text{cuanto}} = h\nu_{\text{radiación}}$$

La constante de proporcionalidad h se llama **constante de Planck** en su honor; tiene un valor de 6.626×10^{-34} J · s y relaciona la frecuencia de la radiación con su energía.

Ya antes calculamos que la frecuencia de la luz anaranjada es de 4.80×10^{14} s^{-1}. La energía de un cuanto de luz anaranjada es entonces

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34} \text{J} \cdot \text{s})(4.80 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3.18 \times 10^{-19}\ \text{J}$$

La teoría basada en los trabajos de Planck se llama **teoría cuántica.** Con la ayuda de esta teoría, Planck pudo calcular el número de fotones de cada frecuencia que podría se emitida por un objeto caliente. Sus resultados concordaron muy bien con el espectro que se mide experimentalmente.

Cuando una teoría puede predecir con exactitud los resultados experimentales, por lo general se le considera útil. No obstante, al principio la teoría cuántica de Planck no gozó de amplia aceptación a causa de una consideración tan radical de que la energía está cuantizada. La teoría cuántica de la energía electromagnética se aceptó firmemente después de que Albert Einstein usó los cuantos de Planck para explicar otro fenómeno llamado efecto fotoeléctrico.

Uno de los primeros usos del efecto fotoeléctrico fue el "ojo eléctrico" que abre una puerta automáticamente cuando se interrumpe un haz de luz porque, digamos, una persona lo cruzó. Luego comenzaron a producirse cámaras que usaban sensores de luz de efecto fotoeléctrico para controlar la exposición de la película fotográfica.

A principios del siglo XX se sabía que ciertos metales exhiben un **efecto fotoeléctrico;** es decir, emiten electrones cuando se les ilumina con luz de ciertas longitudes de onda. Para cada metal hay un umbral, por abajo de esta longitud de onda no se observa el efecto fotoeléctrico. Por ejemplo, el metal cesio (Cs) emite electrones cuando se le ilumina con luz roja, mientras que algunos metales requieren luz amarilla y otros más requieren luz ultravioleta. La diferencia se debe a que la luz roja tiene menor energía (más baja frecuencia) que la luz amarilla o la ultravioleta. En la figura 8.4b se muestra cómo aumenta repentinamente la corriente eléctrica cuando se hace incidir luz con una frecuencia por arriba de cierto valor sobre un metal fotosensible. Einstein explicó estas observaciones suponiendo que los cuantos de Planck eran "partículas" de luz *sin masa*. Él las llamó **fotones** en lugar de cuantos. Es decir, la luz podía describirse como una corriente de fotones que tenían propiedades parecidas a las de las partículas, además de propiedades parecidas a las de las ondas. El desalojo de un electrón de una superficie metálica requiere de una cantidad mínima de energía; la llamamos $E_{\text{mín}}$. Puesto que cada fotón tiene una energía dada por $E = h\nu$, sólo los fotones con frecuencia suficiente para que E sea mayor que $E_{\text{mín}}$ tendrá energía suficiente para desalojar un electrón. Los fotones con frecuencias menores (lado izquierdo de la figura 8.4b) no tienen suficiente energía. Esto implica que si algún metal requiere fotones de luz verde para emitir electrones de su superficie, entonces la luz roja, amarilla o de cualquier otra frecuencia más baja no tendrá suficiente ener-

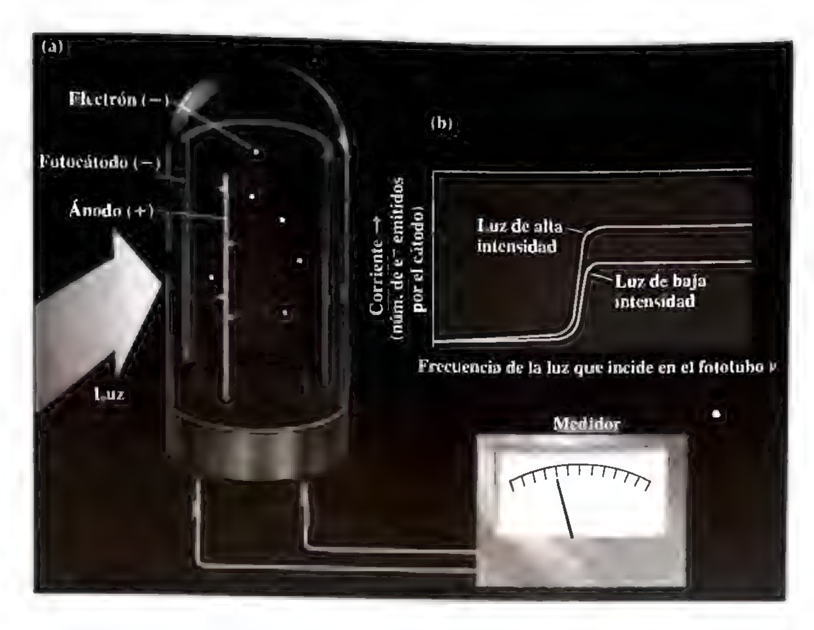


Figura 8.4 El efecto fotoelectrico. (a) Un cátodo metálico de la fotocelda es golpeado por fotones. La luz cuya frecuencia rebasa cierto umbral provoca la expulsión de electrones. Éstos son atraídos hacia el ánodo y hacen que fluya una corriente eléctrica que se detecta con el medidor. La luz cuya frecuencia no rebasa el umbral no causa la expulsión de electrones y el flujo de corriente es cercano a cero. (b) A medida que aumenta la intensidad de la luz que choca contra el cátodo metálico, al llegar a cierta frecuencia, empieza la expulsión de electrones. Una vez que la corriente está fluyendo, el número de electrones depende de la intensidad de la luz, no de su frecuencia.

gía para causar el efecto fotoeléctrico. Esta brillante deducción acerca de la naturaleza cuantizada de la luz y la relación que tiene con la interacción de la luz y la materia hizo a Einstein acreedor del premio Nobel de física en 1921.

La energía de los fotones es importante también por otras razones prácticas. Los fotones de luz ultravioleta pueden dañar la piel, no así los de la luz visible. Usamos bloqueadores que contienen moléculas capaces de absorber selectivamente fotones ultravioleta, para proteger la piel. Los fotones de los rayos X tienen aún más energía que los ultravioleta; pueden alterar moléculas en el nivel celular y causar, entre otras cosas, daños genéticos. Por esta razón tratamos de limitar nuestra exposición a los rayos X todavía más que a la luz ultravioleta. Examine otra vez la figura 8.4b. Observe cómo una fuente de luz con mayor intensidad causa una corriente fotoeléctrica más alta. Una mayor intensidad de la luz ultravioleta (o un mayor tiempo de exposición) puede dañar más la piel que una intensidad baja (o un menor tiempo de exposición). Lo mismo se cumple para otras formas de radiación electromagnética de alta energía, como los rayos X.

Los avances como la explicación del efecto fotoeléctrico propuesta por Einstein hicieron que por fin se aceptara lo que hoy se conoce como la *doble naturaleza* de la luz. Dependiendo de las circunstancias experimentales, la luz visible, y todas las demás formas de radiación electromagnética, parecen tener una conducta de "ondas" o bien de "partículas" (fotones). Aunque la teoría clásica no puede explicar el efecto fotoeléctrico, sí explica muy bien la difracción de la luz con un prisma o rejilla de difracción. No obstante, es importante darse cuenta de que esta descripción de "doble naturaleza" surgió porque se trataba de explicar las observaciones usando modelos inadecuados. La luz no está cambiando continuamente, siendo primero una onda, luego una partícula, luego otra vez una onda; tiene una sola naturaleza consistente que puede describirse con la teoría cuántica moderna. La descripción de doble naturaleza surge cuando tratamos de explicar nuestras observaciones aprovechando nuestra familiaridad con los modelos clásicos del comportamiento de "ondas" o de "partículas".

Hasta la época de Einstein y su explicación del efecto fotoeléctrico, la física clásica había considerado que la luz tenía naturaleza ondulatoria.

PRÁCTICA QUÍMICA

Uso de un disco compacto (CD) como rejilla de difracción

Ver el espectro visible utilizando un prisma para refractar la luz visible es un experimento conocido (Figura 8.5). Es menos conocido el uso de una rejilla de difracción para el mismo fin. Una rejilla de difracción consiste en muchas líneas paralelas espaciadas uniformemente: miles de líneas por centímetro. Se fabrica una rejilla que transmite luz difractada cortando miles de surcos en un trozo de vidrio o de plástico transparente; si esos surcos se cortan en un trozo de metal o de plástico opaco, se habrá fabricado una rejilla capaz de reflejar la luz difractada. Podemos tener una idea de la forma en que funcionan las rejillas de difracción utilizando un disco compacto como rejilla de difracción. Compare los espectros de la luz de dos fuentes distintas: una lámpara de vapor de mercurio y una bombilla de luz incandescente blanca. Párese a una distancia entre 20 y 60 m de una lámpara de mercurio del alumbrado público y sostenga el CD a la altura de la cintura con el lado impreso hacia abajo. Incline el CD hacia abajo hasta que vea reflejada la imagen de la lámpara. Cierre un ojo y mire a lo largo de la línea que va desde la fuente de luz hacia su cuerpo mientras inclina lentamente el CD hacia arriba, hacia usted. ¿Qué colores ve? Utilice el mismo procedimiento con una bombilla de luz incandescente. ¿Ve los mismos colores? Explique sus resultados.

Difracción de la luz por las líneas tan poco espaciadas de un disco compacto. Cerca de las palabras "Compact Disc" se forman colores que son el resultado de la difracción de la luz. *(C.D. Winters)*

Fuente: R. C. Mebane y T. R. Rybolt: "Atomic Spectroscopy with a Compact Disck", Journal of Chemical Education, *vol 69, pág. 401, 1992.*

Aunque esta doble perspectiva de la naturaleza de la luz puede ser desconcertante, condujo a una idea revolucionaria: que si la luz puede verse en términos de propiedades tanto de las "ondas" como de las "partículas", ¿por qué no podría hacerse lo mismo con la materia? Ésta fue exactamente la pregunta que Louis de Broglie planteó y que dio pie a su hipótesis acerca de las propiedades ondulatorias de la materia, que veremos en la siguiente sección.

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 8.2 **Cálculo de las energías de los fotones**

¿Qué energía está asociada a un fotón de la luz láser que describimos en el ejemplo 8.1, que tiene una frecuencia de $3.82 \times 10^{14}\ s^{-1}$?

Respuesta 2.53×10^{-19} J

Explicación Según la teoría cuántica de Planck, la energía y la frecuencia de una radiación están relacionadas por $E = h\nu$. Si sustituimos h y ν en la ecuación por sus valores, y luego multiplicamos y cancelamos las unidades, obtendremos la respuesta correcta.

$$E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ J \cdot s)(3.82 \times 10^{14}\ s^{-1}) = 2.53 \times 10^{-19}\ J$$

Dado que $E = h\nu$ y $\nu = \frac{c}{\lambda}$, entonces $E = h\frac{c}{\lambda}$.

Práctica de resolución de problemas 8.2

¿Qué tiene más energía,
(a) un fotón de radiación de microondas o un fotón de radiación ultravioleta?
(b) un fotón de luz azul o un fotón de luz verde?
(c) diez fotones azules con $\lambda = 460$ nm o 15 fotones rojos con $\lambda = 695$ nm?

Ejercicio 8.3 Comparación de fotones de rayos X con fotones de luz visible

Calcule la energía de un fotón de radiación X que tiene una longitud de onda de 2.36 nm y compárela con la energía de un fotón de luz anaranjada (3.18×10^{-19} J).

8.3 MODELOS DEL ÁTOMO

El espectro de la luz blanca, como la que emite el Sol o una bombilla de luz incandescente, consiste en un arco iris de colores separados como se aprecia en la figura 8.5. Este espectro de arco iris, que contiene luz de todas las longitudes de onda, se denomina **espectro continuo.**

Si aplicamos un voltaje elevado a un elemento en la fase gaseosa a baja presión, los átomos absorben energía y se "excitan". Los átomos excitados producen luz (Figura 8.6). Una aplicación de la luz que emiten ciertos átomos excitados son los anuncios luminosos con gas neón, en los cuales los átomos de neón emiten luz anaranjada-roja. Cuando la luz de una fuente semejante pasa a través de un prisma e incide en una superficie blanca, sólo se observan unas cuantas líneas de colores. Esto se denomina **espectro de emisión de líneas.** En la figura 8.8 se muestran los espectros de líneas de la luz visible emitida por átomos excitados de hidrógeno, mercurio y neón.

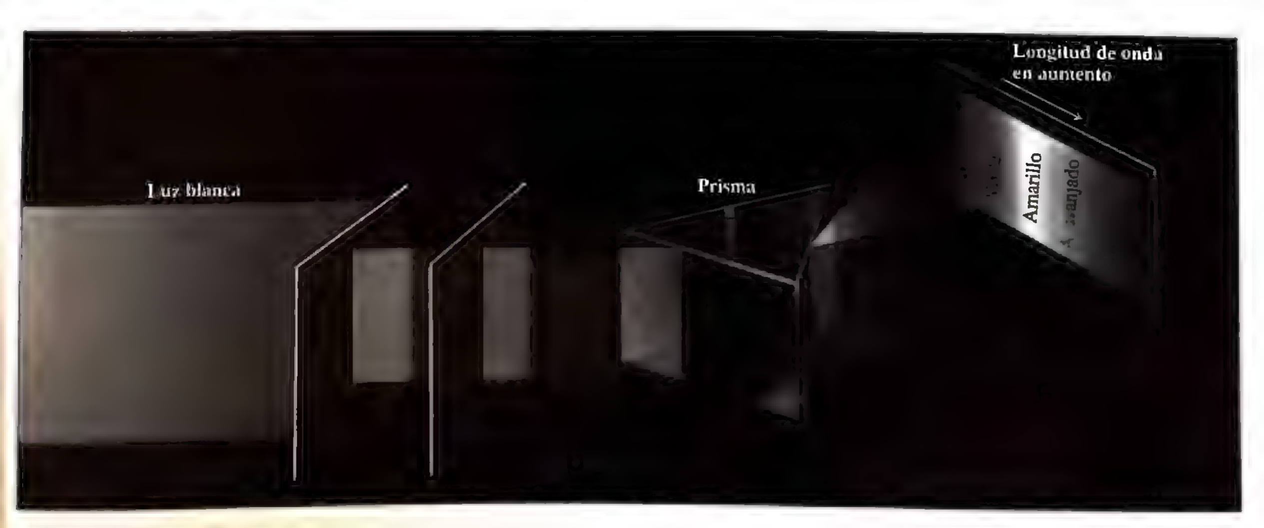


Figura 8.5 Un espectro de luz blanca. Cuando se hace pasar luz blanca por ranuras para producir un haz angosto que luego se refracta en un prisma de vidrio, los distintos colores forman una gama continua.

Figura 8.6 Un anuncio de neón. Cualquier anuncio de descarga de gas de este tipo se conoce como "anuncio de neón" aunque muchos de ellos no contienen neón. Los átomos excitados de diferentes gases nobles emiten luz de distinto color: el neón, anaranjado rojizo; el argón, azul; el helio, blanco amarillento. Una mezcla de helio-argón emite una luz anaranjada, mientras que una mezcla de neón-argón, produce una luz azul lavanda oscuro. El vapor de mercurio, empleado en las lámparas fluorescentes, también se usa en mezclas de gases para obtener una amplia gama de colores. Mediante la combinación de gases y el uso de tubos de vidrio coloreados, es posible producir la mayor parte de los colores del espectro visible. *(Pearson Education/PH College)*

Todo elemento sólo tiene un espectro único de emisión de líneas . Las líneas características del espectro de emisión de un elemento se pueden utilizar en el análisis químico, especialmente en metalurgia, para identificar un elemento y determinar su presencia en una muestra.

Explicación de Bohr de los espectros de líneas de los átomos

En 1913 Niels Bohr propuso la primera explicación de los espectros de líneas de los átomos cuando asoció las ideas cuánticas de Planck y de Einstein. Bohr introdujo la idea de que *el solitario electrón del átomo de hidrógeno podía ocupar sólo ciertos*

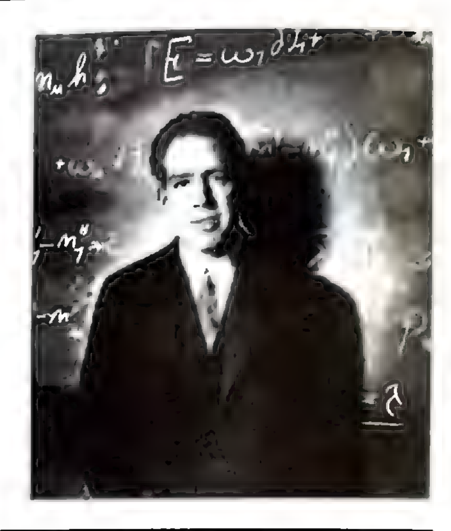
Figura 8.7 Espectro de emisión de líneas del hidrógeno. Un espectro de emisión de líneas de átomos de H excitados se mide haciendo pasar la luz emitida por una serie de ranuras para emitir un haz de luz angosto, el cual después se hace pasar por un prisma para separar la luz en sus longitudes de onda componentes. Una placa fotográfica u otro instrumento detecta las longitudes de onda individuales como líneas; de ahí el nombre "espectro de líneas" que recibe la luz emitida por átomos o moléculas excitados.

Retrato de un científico • *Niels Bohr (1885–1962)*

Niels Bohr nació en Copenhague, Dinamarca, obtuvo su doctorado en física en esa ciudad en 1911, y luego fue a trabajar primero con J. J. Thomson en Cambridge, Inglaterra, y después con Ernest Rutherford en Manchester, Inglaterra.

En Inglaterra comenzó a desarrollar sus ideas que en pocos años llevaron a la publicación de su teoría de la estructura atómica y de la explicación de los espectros atómicos. Bohr recibió el premio Nobel de física en 1922 por estos trabajos.

Después de laborar con Rutherford durante un tiempo muy corto, Bohr regresó a Copenhague, donde posteriormente se convirtió en director del Instituto de Física Teórica. Muchos físicos jóvenes realizaban sus trabajos en este instituto, y siete de ellos recibieron después premios Nobel por sus estudios de química y física. Entre ellos estuvieron científicos tan conocidos como Werner Heisenberg, Wolfgang Pauli y Linus Pauling.



Niels Bohr. *(American Institute of Physics)*

niveles de energía. Se dice que la energía del electrón en un átomo está "cuantizada". Bohr llamó a estos niveles de energía *órbitas* y representó la diferencia de energía entre dos órbitas adyacentes cualesquiera como un solo cuanto de energía.

En el modelo de Bohr, a cada órbita permitida se le asigna un entero, n, llamado **número cuántico principal.** Los valores de n para las órbitas posibles van desde 1 hasta infinito. Los radios de las órbitas circulares aumentan al aumentar n. La órbita de menor energía, $n = 1$, es la más cercana al núcleo, y el electrón del átomo de hidrógeno normalmente está en este nivel de energía. Cualquier átomo que tiene sus electrones en sus niveles de energía más bajos se dice que está en el **estado basal.** Es preciso aportar energía para alejar el electrón del núcleo, porque el núcleo positivo y el electrón negativo se atraen. Cuando el electrón del átomo de hidrógeno ocupa una órbita con $n > 1$, el átomo tiene más energía que en su estado basal y se dice que está en un **estado excitado.** El estado excitado de cualquier átomo es inestable. La energía que gana un átomo excitado se emite cuando el electrón regresa al estado basal. Bohr introdujo el supuesto de que la energía del fotón, hr, que emite el átomo excitado corresponde a la *diferencia* entre dos niveles de energía del átomo. Piense en el modelo de órbitas de Bohr como una escalera en la que los escalones más altos están más juntos. Cada escalón representa un nivel de energía cuantizado; cuando usted sube por una escalera, puede detenerse en cualquier escalón pero no entre escalones. Si baja un escalón, pierde un "cuanto" de energía.

Según Bohr, la luz que forma las líneas del espectro de emisión del hidrógeno (Figura 8.7) proviene de electrones de átomos de hidrógeno que se mueven de órbitas más altas a órbitas más cercanas al núcleo (y finalmente a la órbita $n = 1$) después de haber sido excitados a órbitas con $n = 2, 3, 4$ y más que están cada vez más lejos del núcleo (Figura 8.9). El espectro de emisión del hidrógeno tiene líneas en las regiones del visible ultravioleta, y del visible infrarrojo. Los fotones de la región del ultravioleta son producidos por electrones que se mueven desde niveles de energía

(El texto continúa en la pág. 313.)

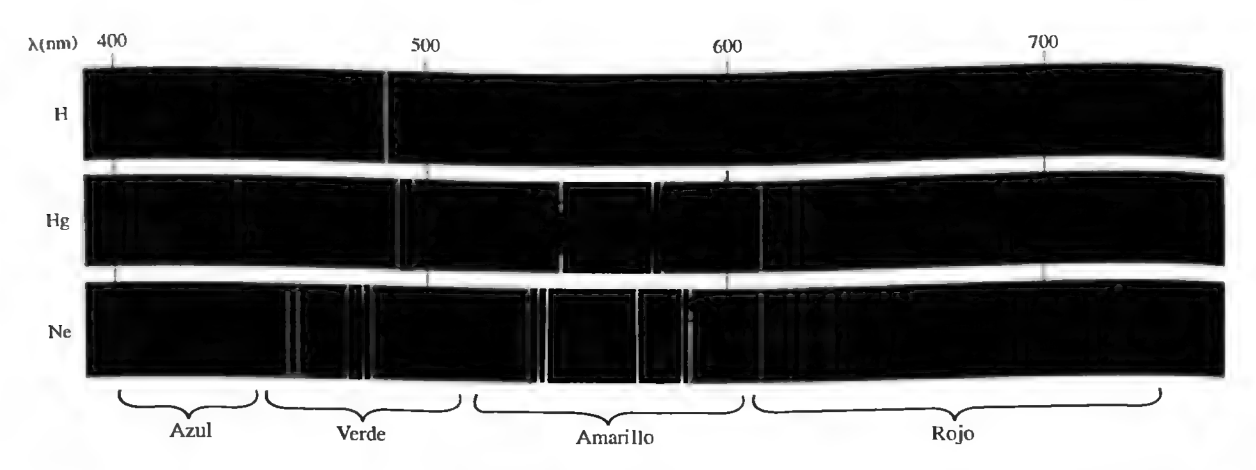


Figura 8.8 **Espectros de emisión de líneas de hidrógeno, mercurio y neón.** Los elementos gaseosos excitados producen espectros característicos que pueden servir para identificar el elemento y también para determinar qué tanto del elemento está presente en una muestra.

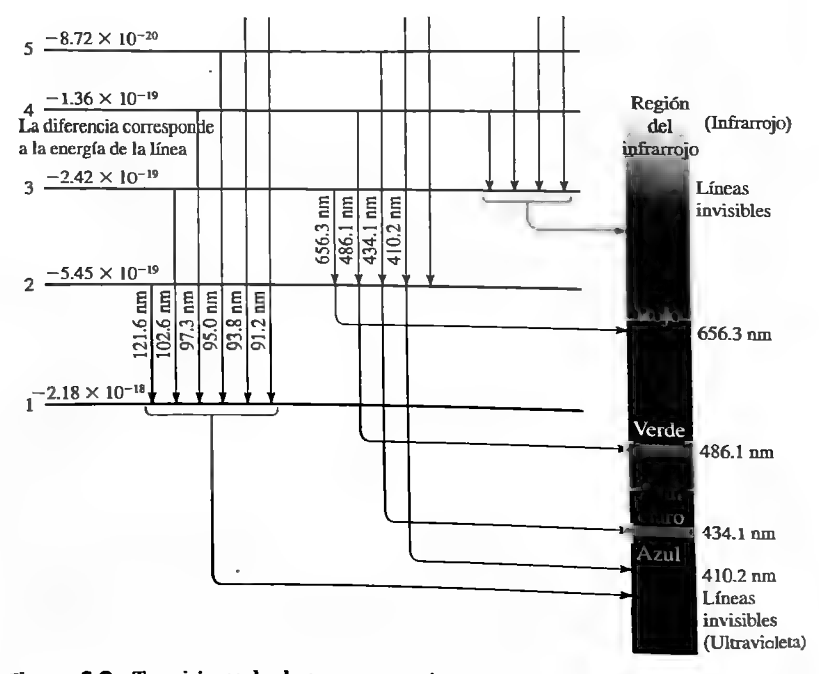


Figura 8.9 **Transiciones de electrones en un átomo de H excitado.** Las líneas en la región del ultravioleta son el resultado de todas las transiciones al nivel $n = 1$. Las transiciones desde niveles con valores de $n > 2$ al nivel $n = 2$ ocurren en la región visible. Las líneas en la región del infrarrojo son el resultado de las transiciones de niveles con valores de $n > 3$ o 4 a los niveles $n = 3$ o 4 (sólo se muestra la serie para las transiciones al nivel $n = 3$).

TABLA 8.1 **Concordancia entre la teoría de Bohr y las líneas del espectro del hidrógeno***

Cambios en niveles de energía	Longitud de onda predicha por la teoría de Bohr (nm)	Longitud de onda determinada por medición en laboratorio (nm)	Región del espectro
$2 \rightarrow 1$	121.6	121.7	Ultravioleta
$3 \rightarrow 1$	102.6	102.6	Ultravioleta
$4 \rightarrow 1$	97.28	97.32	Ultravioleta
$3 \rightarrow 2$	656.6	656.3	Rojo visible
$4 \rightarrow 2$	486.5	486.1	Azul-verde visible
$5 \rightarrow 2$	434.3	434.1	Azul visible
$4 \rightarrow 3$	1876	1876	Infrarrojo

*Estas líneas son representantivas; podrían citarse también otras líneas, con una concordancia igualmente buena entre teoría y experimento. La unidad de longitud de onda es el nanómetro (nm), 10^{-9} m.

con $n > 1$ a $n = 1$. Los fotones en la región visible son producidos por electrones que se mueven desde niveles con $n > 2$ a $n = 2$. Los fotones con energía en el infrarrojo son producidos por electrones que se mueven desde niveles con $n > 3$ o 4 a $n = 3$ o 4.

Con su modelo, Bohr pudo calcular las longitudes de onda de las líneas del espectro del hidrógeno, algunas de las cuales se muestran en la tabla 8.1. Observe la concordancia entre los valores medidos y los predichos por los cálculos de la teoría de Bohr. Niels Bohr había vinculado lo invisible (el interior del átomo) con lo visible (las líneas observables en el espectro del hidrógeno): ¡un logro fantástico!

El modelo atómico de Bohr fue aceptado casi inmediatamente después de su presentación. Sin embargo, el éxito de Bohr con el átomo de hidrógeno pronto hizo que él y otros intentaran extender el mismo modelo a átomos más complejos. Pronto se hizo evidente que los espectros de líneas de elementos distintos del hidrógeno tenían más líneas de las que se podían explicar con el sencillo modelo de Bohr. Los espectroscopistas que estudiaron el espectro de líneas de los átomos de sodio distinguieron cuatro tipos de líneas distintos, que llamaron *nítidas, principales, difusas* y *fundamentales*. Se requería un mejor entendimiento de los átomos para explicar esas líneas adicionales. A pesar de sus limitaciones, la teoría de Bohr para el átomo de hidrógeno fue un importante avance en física y química porque introdujo el concepto de niveles energéticos de los átomos, fundamental para la ciencia de la espectroscopia.

La espectroscopia es la ciencia de medir espectros. Han surgido muchas clases de espectroscopia de los primeros estudios de espectros de líneas sencillos. Algunas mediciones espectrales se efectúan con fines analíticos, y otros se realizan para determinar estructuras moleculares.

Más allá del modelo de Bohr

Se requería un enfoque totalmente distinto para explicar los átomos o iones con más de un electrón. En 1924 Louis de Broglie (1892-1987) planteó la pregunta: *Si la luz puede verse en términos de propiedades de "ondas" y de "partículas", ¿por qué las partículas de materia, como los electrones, no pueden tratarse del mismo modo?* Al sugerir que partículas pequeñas de materia como los electrones podrían tener propiedades similares a las de las ondas, de Broglie iniciaba una revolución. A muchos científicos les fue muy difícil aceptar este concepto, y más aun creer en él. Sin embargo,

El problema de desafío conceptual PC-8.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Figura 8.10 Patrón de difracción de electrones obtenido con una hoja de papel aluminio. *(Donald Potter, Departamento de Metalurgia, University of Connecticut)*

Louis de Broglie propuso que la longitud de onda característica, λ, de un electrón (o cualquier otro partícula) depende de su masa, m, y su velocidad, v: $\lambda = h/mv$, donde h es la constante de Planck. Un electrón (8.109×10^{-31} kg) que se mueve al 2% de la velocidad de la luz (6.0×10^{6} m/s) tiene una longitud de onda de 0.12 nm. Las ondas así de pequeñas sufren fácilmente difracción por los átomos de los cristales.

Cantidad de movimiento = masa × velocidad.

pronto se obtuvieron pruebas experimentales. C. Davisson y L. H. Germer, que trabajaban en los Bell Telephone Laboratories en 1927, encontraron que los átomos de una delgada lámina de metal difractaban un haz de electrones (Figura 8.10) del mismo modo que una rejilla difracta ondas de luz. Puesto que la difracción se explica fácilmente con las propiedades ondulatorias de la luz, podía considerar en ciertas circunstancias la descripción de los electrones con ecuaciones de onda.

Unos cuantos años después de que de Broglie presentara su hipótesis acerca de la naturaleza ondulatoria del electrón, Werner Heisenberg (1901-1976) propuso el **principio de incertidumbre,** que dice que *es imposible determinar con exactitud, en forma simultánea, la posición y la cantidad exactas de movimiento de un electrón.* Esta limitación no es un problema con un objeto macroscópico porque la energía de los fotones utilizados para encontrar el objeto no causa un cambio apreciable en la posición ni en la cantidad de movimiento de ese objeto. En cambio, el acto mismo de medir afectaría la posición y la cantidad de movimiento del electrón a causa de su tamaño y masa tan pequeños. Se requerirían fotones de alta energía para localizar al pequeño electrón, y al chocar los fotones con el electrón harían cambiar su cantidad de movimiento. Si se utilizaran fotones de baja energía para no afectar la cantidad de movimiento, se obtendría muy poca información acerca de la ubicación del electrón. Considere una analogía en fotografía. Si tomamos una fotografía de una carrera de automóviles con el obturador ajustado a alta velocidad, obtendremos una imagen nítida de los automóviles pero no podremos tener una idea de con qué rapidez se estaban moviendo, y tal vez ni siquiera podamos deducir que estaban en movimiento. Con una velocidad de obturador baja, podemos colegir por lo borroso de las imágenes de los automóviles algo acerca de su rapidez y dirección, pero tendremos menos información acerca de la posición de los vehículos.

El principio de incertidumbre de Heisenberg ilustró otra deficiencia del modelo de Bohr: su representación del electrón del átomo de hidrógeno en términos de órbitas bien definidas alrededor del núcleo. En términos prácticos, lo mejor que podemos hacer es representar la *probabilidad* de encontrar un electrón (con cierta energía y cantidad de movimiento) dentro de un espacio dado. Este modelo del átomo basado en probabilidades es el que se usa en la actualidad.

Ejercicio 8.4 Muchas líneas espectrales, un solo tipo de átomo

El átomo de hidrógeno contiene sólo un electrón, pero hay muchas líneas en su espectro. ¿Cómo explica esto la teoría de Bohr?

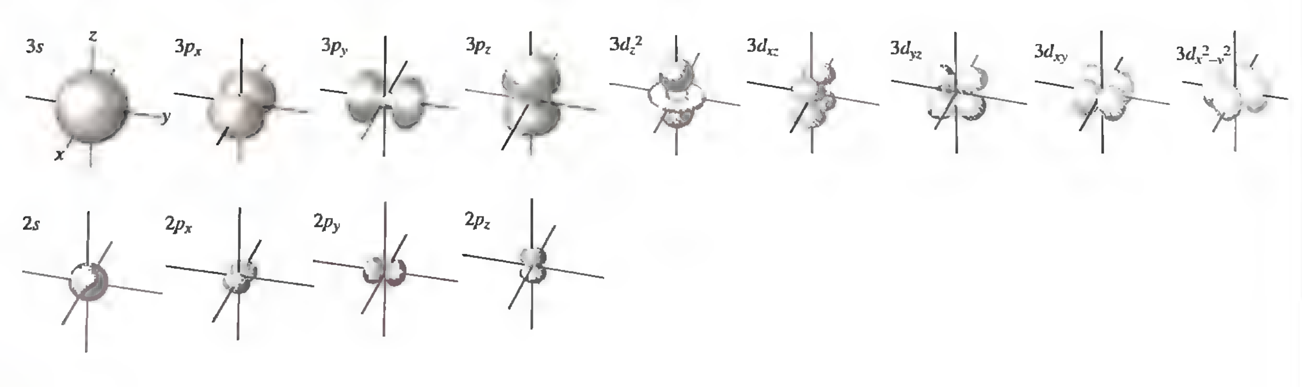
El modelo del átomo según la mecánica de ondas

En 1926 Erwin Schrödinger (1877-1961) combinó la hipótesis de de Broglie con las ecuaciones clásicas para el movimiento de las ondas. De éstas y otras ideas él dedujo una nueva ecuación llamada ecuación de onda para describir el comportamiento de un electrón en el átomo de hidrógeno. Las soluciones de la ecuación de onda, llamada **funciones de onda,** predicen los estados de energía permitidos para un electrón y la probabilidad de encontrar ese electrón en una región dada del espacio.

Aunque cada función de onda es una ecuación matemática compleja, es posible representar el cuadrado de una función de onda en forma gráfica: como una imagen de la región del átomo en la que es más probable que se encuentre un electrón en un estado de energía dado. Una forma de crear una imagen así es dibujar una superficie dentro de la cual haya una probabilidad del 90% de que se encuentre el electrón. Es decir, en nueve de cada diez veces un electrón estará en algún lugar dentro de esa **superficie limítrofe;** hay una posibilidad en diez de que el electrón esté afuera de ella.

En la figura 8.11 se muestra una serie de diagramas de superficie limítrofe de ese tipo para el átomo de hidrógeno. Estas superficies limítrofes tridimensionales se llaman **orbitales.** Cabe señalar que un *orbital* (modelo según la mecánica de ondas) no es lo mismo que una *órbita* (modelo de Bohr). En el modelo según la mecánica cuántica, el número cuántico principal, n, es una medida de la distancia más probable entre el electrón y el núcleo, no el radio de una órbita bien definida. Cuando $n = 1$, sólo hay un tipo de orbital posible: un orbital s. Cuando $n = 2$, puede haber dos tipos de orbitales, s y p. Cuando $n = 3$, hay tres tipos posibles de orbitales: s, p y d. Cuando $n = 4$, pueden existir orbitales s, p, d y f.

No se escoge una probabilidad del 100% porque semejante superficie no tendría una frontera definida. Considere que un tablero de dardos típico tiene un tamaño finito, y normalmente quienes juegan dardos le atinan al tablero aproximadamente el 90% de las veces. Si quisiéramos estar seguros de que cualquier jugador, por más lejos que esté, puede atinarle al tablero en el 100% de sus lanzamientos, el tablero tendría que ser mucho mayor. Por un razonamiento similar, una superficie limítrofe en la que la probabilidad de encontrar un tipo dado de electrón fuera del 100% tendría que ser muy grande.



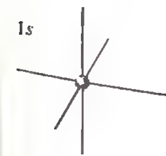


Figura 8.11 Orbitales. Diagramas de superficie limítrofe para las densidades electrónicas de los orbitales $1s$, $2s$, $2p$, $3s$, $3p$ y $3d$ de un átomo de hidrógeno (generados por computadora). El orbital $1s$ es el estado basal del electrón del átomo de hidrógeno.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Moléculas de hidrógeno en el espacio podrían explicar misteriosas bandas espectrales

Desde los albores de la espectroscopia, los científicos han apuntado sus instrumentos hacia el espacio para analizar la radiación electromagnética que llega a la Tierra. El gas noble más ligero, el helio, se descubrió en 1868 por estudios del espectro del Sol (Sección 8.10). Para 1900 los astrónomos habían registrado en película lo que se conoce como *bandas interestelares difusas* (DIB, por sus siglas en inglés), un complejo patrón de regiones de absorción espectral, llamadas *bandas*, en las porciones ultravioleta, visible e infrarroja cercana del espectro electromagnético. Para 1930 se sabía que estas DIB se debían a que alguna clase de materia interestelar absorbía fotones de luz, pero la naturaleza de la materia y los tipos de procesos en cuestión eran un misterio.

Los espectros de absorción son diferentes de los espectros de emisión en cuanto a que la materia *absorbe* luz de diferentes longitudes de onda en lugar de emitir luz. Es fácil observar este comportamiento al mirar un vaso con agua, que no absorbe la luz visible, y un vaso de

PAH^+	$\lambda_{observada}$(nm)	DIB(nm)
Naftaleno ($C_{10}H_8^+$)	674.2	674.1
Tetraceno ($C_{18}H_{12}^+$)	864.7	864.8
Coroneno ($C_{24}H_{12}^+$)	459.0 946.5	459.5 946.6

Un conjunto de orbitales que tienen el mismo valor del número cuántico principal, n, se denomina **nivel** electrónico. Todos los orbitales con $n = 2$ están en el segundo nivel. Cada nivel se divide en subniveles, y el número de subniveles es igual al valor de n para ese nivel; por ejemplo, el segundo nivel tiene dos subniveles. Cada subnivel se designa con un número (el valor de n) y una de las letras s, p, d, f (derivadas históricamente de las líneas espectrales llamadas nítida (*sharp*), principal, difusa y fundamental). El nivel $n = 3$ tiene tres subcapas, $3s$, $3p$ y $3d$. Al predecir las energías de los subniveles electrónicos, y por ende las diferencias de energía que corresponden a las líneas espectrales, la ecuación de onda de Schrödinger establece una conexión directa entre la teoría según la mecánica de ondas y los espectros atómicos experimentales.

Los subíndices de los nombres de los orbitales p y d en la figura 8.11 distinguen entre orbitales que están en el mismo subnivel pero tienen diferentes orientaciones en el espacio. Un subnivel s sólo tiene un orbital s esférico; un subnivel p tiene tres orbitales p, uno orientado a lo largo de cada uno de los tres ejes, llamados p_x, p_y y p_z. Un subnivel d contiene cinco orbitales d, mientras que un subnivel f tiene siete

té, que contiene colorantes de sus hojas. El color de la solución del té es el que corresponde a las longitudes de onda de la luz que atraviesa la solución (la luz no absorbida). Si se añade más té al agua, la intensidad de la absorción de la luz aumenta y la solución tiene un color más intenso. Si se usa un espectrómetro, se puede medir y registrar el espectro de absorción de las moléculas de colorante en la solución de té.

La mayor parte de las moléculas, incluidas las más sencillas, absorben radiación electromagnética en una o más regiones del espectro. Esto lo hacen absorbiendo un solo fotón a la vez; el fotón excita la molécula a un estado de energía más alto. Cuando los científicos estudiaron los espectros de absorción de moléculas más complejas como los hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés); en la sección 9.7 se tratan los compuestos orgánicos cíclicos de este tipo) y sus iones (PAH^+), se hizo evidente que las DIB se podían deber a la absorción de la luz de las estrellas por estos mismos tipos de moléculas complejas en nubes de materia interestelar. De hecho, se estableció una buena correlación entre muchas de las DIB y los espectros de los iones 1+ de PAH que se encuentran aquí en la Tierra. Sin embargo, la intensidad de las bandas de absorción sugería la presencia en esas nubes de mucha más materia de la que contemplan las teorías actuales.

Hace poco, dos investigadores científicos de IBM, Peter Sorokin y James Glownia, en Yorktown Heights, N.Y., presentaron argumentos convincentes en favor de la hipótesis de que las DIB son causadas por moléculas de hidrógeno interestelar que están absorbiendo dos fotones a la vez. El hidrógeno sería un candidato lógico como causante de esas bandas, ya que es muy abundante en el Universo. Además, la abundancia del hidrógeno explicaría fácilmente la intensidad de las DIB. Aunque los patrones de las DIB no concuerdan con las líneas de absorción de un solo fotón normales del hidrógeno, Sorokin y Glownia han podido asignar más de 70 de las 200 DIB conocidas a la absorción de fotones en lo que se denomina "interacciones ópticas no lineales" —procesos similares a los que ocurren en un láser. Ellos creen que las moléculas de hidrógeno que se encuentran en nubes frías y enrarecidas a menos de 30 años luz de estrellas muy brillantes son bañadas por luz ultravioleta de tan alta intensidad que hay una absorción de dos fotones en la que se absorben simultáneamente un fotón ultravioleta y uno de luz visible. Cuando se observa en la Tierra la luz de la estrella distante, las longitudes de onda visibles absorbidas producen las DIB.

Los astrónomos se han mostrado escépticos ante la teoría de Sorokin y Glownia, pero experimentos de laboratorio recientes han indicado que su teoría podría no estar muy equivocada.

Fuente: R. Dagani: "Hydrogen proposed as a solution to stellar puzzle", Chemical and Engineering News, *11 de noviembre de 1996, pág. 11.*

orbitales *f*. Para los primeros tres niveles de energía, el número de subniveles y orbitales es el siguiente:

Número cuántico principal	Subniveles	Orbitales en el subnivel
1	*s*	1 (orbital 1*s*)
2	*s*	1 (orbital 2*s*)
	p	3 (orbitales 2*p*)
3	*s*	1 (orbital 3*s*)
	p	3 (orbitales 3*p*)
	d	5 (orbitales 3*d*)

En un átomo de hidrógeno en su estado basal, la solución de la ecuación de onda muestra que todos los subniveles que tienen el mismo valor de n tienen la misma energía.

Justo cuando parece que tenemos un modelo apropiado para representar las energías de los electrones en los átomos, encontramos otro obstáculo. ¡La ecuación de onda de Schrödinger no puede resolverse *exactamente* para ningún átomo que contenga más de un electrón! Por fortuna, se han desarrollado métodos de aproximación. Con estos métodos y la ecuación de Schrödinger, una computadora puede calcular configuraciones electrónicas atómicas (o moleculares) con un alto grado de exactitud. Estos resultados han llevado a los químicos y físicos a apoyarse en la teoría de la mecánica de ondas para entender la estructura atómica. Las ideas de niveles, subniveles y formas de orbitales desarrolladas para el átomo de hidrógeno se aplican también a la mecánica de ondas de todos los demás átomos.

El problema de desafío conceptual PC-8.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejercicio 8.5 Orbitales en niveles

¿Cuántos orbitales *s* se pueden encontrar como máximo en un nivel electrónico dado? ¿Y orbitales *p*? ¿Orbitales *d*? ¿Orbitales *f*? ¿Qué número cuántico principal tiene el nivel en el que aparecen por primera vez orbitales *f*?

Ejercicio 8.6 Orbitales *g*

Utilizando el mismo razonamiento que seguimos para los orbitales *s*, *p*, *d* y *f*, ¿qué valor de n tendría el primer nivel que podría contener orbitales *g* y cuántos orbitales *g* habría?

8.4 PROPIEDADES TIPO ESPÍN DE LOS ELECTRONES EN LOS ÁTOMOS

Cuando los espectroscopistas estudiaron los espectros de emisión de los átomos de hidrógeno y de sodio con mayor detalle, descubrieron que líneas que originalmente se creían individuales eran en realidad pares de líneas muy juntas. En 1925 los físicos holandeses George Uhlenbeck y Samuel Goudsmit propusieron que la división podría explicarse suponiendo que cada electrón de un átomo puede existir en uno de dos posibles estados de giro, o espín. El electrón dentro del átomo puede verse como una esfera cargada que gira alrededor de un eje que pasa por su centro (figura 8.12). Una carga que gira produce un campo magnético, y esto implica que el electrón se comporta como un pequeño imán de barra con polos magnéticos norte y sur. Sólo se permiten dos orientaciones del espín con respecto a la dirección del campo

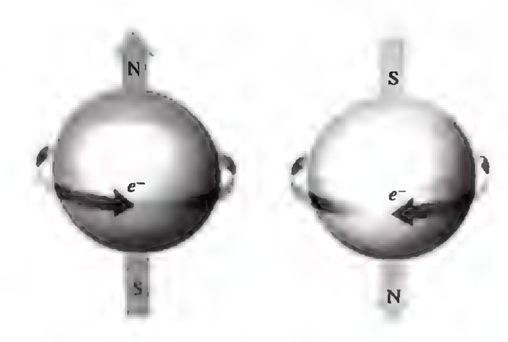


Figura 8.12 **Direcciones del espín.** Podemos representar el electrón como una esfera provista de carga que gira sobre un eje que pasa por su centro. El electrón sólo puede tener dos direcciones de giro (espín); no es posible ninguna otra dirección. Por ello, decimos que el espín del electrón está cuantizado.

TABLA 8.2 Número de electrones acomodados en niveles y subniveles electrónicos

Nivel electrónico (n)	Subniveles disponibles ($= n$)	Orbitales disponibles	Número de electrones que puede haber en el subnivel	Máximo de electrones para el n-ésimo nivel ($= 2n^2$)
1	*s*	1	2	2
2	*s*	1	2	8
	p	3	6	
3	*s*	1	2	18
	p	3	6	
	d	5	10	
4	*s*	1	2	32
	p	3	6	
	d	5	10	
	f	7	14	
5	*s*	1	2	50
	p	3	6	
	d	5	10	
	f	7	14	
	*g**	9	18	
6	*s*	1	2	72
	p	3	6	
	d	5	10	
	*f**	7	14	
	*g**	9	18	
	*h**	11	22	
7	*s*	1	2	

*Estos orbitales no se usan en el estado basal de ningún elemento conocido.

externo; estas orientaciones se llaman horaria y antihoraria. Las dos direcciones de espín opuestas producen campos magnéticos con direcciones opuestas, como se muestra en la figura 8.12. Las interacciones de los campos de orientación opuesta con un campo magnético externo dan como resultado dos energías ligeramente diferentes, lo que a su vez da pie a la división de las líneas espectrales en pares muy juntos.

Para conciliar la teoría cuántica con los experimentos, Wolfgang Pauli planteó en 1925 lo que ahora se conoce como el **principio de exclusión de Pauli:** *no es posible asignar más de dos electrones al mismo orbital en el mismo átomo, y estos dos electrones deben tener espines opuestos.* Cuando dos electrones con la misma energía tienen direcciones de espín opuesto (que representaremos con flechas que apuntan en direcciones opuestas, ↑↓), se dice que están *apareados* y sus campos magnéticos se cancelan. Si dos electrones giran en la misma dirección (↑↑ o ↓↓), decimos que tienen espines *paralelos*. Según el principio de exclusión de Pauli, dos electrones con espines paralelos deben estar en orbitales distintos.

La limitación de que sólo dos electrones pueden ocupar un solo orbital tiene el efecto de determinar el número máximo de electrones para cada número cuántico principal, como se resume en la tabla 8.2. El nivel energético n = 1 tiene sólo un

Los resultados que se expresan en esta tabla fueron predichos por la teoría de Schrödinger y se han confirmado experimentalmente.

orbital s y por tanto sólo puede dar cabida a dos electrones. En nivel $n = 2$ tiene un orbital s y tres orbitales p, cada uno de los cuales puede dar cabida a dos electrones; por tanto, este nivel puede dar cabida a un total de ocho electrones (dos en el orbital s y seis en los orbitales p). Para cada nivel de energía principal, el número máximo de electrones es $2n^2$.

Ejercicio 8.7 Número máximo de electrones

(a) ¿Cuántos electrones puede haber como máximo en el nivel $n = 3$? Identifique el orbital de cada electrón.
(b) ¿Cuántos electrones puede haber como máximo en el nivel $n = 4$? Identifique el orbital de cada electrón.

8.5 CONFIGURACIONES ELECTRÓNICAS DE LOS ÁTOMOS

La descripción completa de los orbitales que ocupan todos los electrones de un átomo o ion es su **configuración electrónica.** Utilizando la teoría cuántica, es posible explicar hasta cierto punto las configuraciones electrónicas de los átomos de los elementos. Para hacerlo usaremos la tabla periódica como guía. Como verá el lector, las similitudes de los elementos pertenecientes al mismo grupo de la tabla periódica se explican por la similitud de su configuración electrónica.

Configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos principales

Los elementos de grupos principales son los de los Grupos A de la tabla periódica (véase la segunda de forros).

Los números atómicos de los elementos aumentan en orden numérico a lo ancho de la tabla periódica. En consecuencia, los átomos de cada elemento contienen un electrón más que los átomos del elemento que está a su izquierda en la tabla. ¿Cómo sabemos qué nivel y qué orbital ocupa cada nuevo electrón? Un principio importante para contestar esta pregunta es el siguiente: *en un átomo en su estado basal, los electrones se encuentran en los niveles energéticos, subniveles y orbitales que producen la más baja energía para el átomo.* En otras palabras, los electrones llenan los orbitales comenzando con el orbital 1s y continúan hacia arriba en orden según la energía de los subniveles, como se muestra en la figura 8.13.

Para entender mejor cómo funciona este llenado de orbitales, considere las configuraciones electrónicas que se determinaron experimentalmente para los primeros diez elementos, mismas que se escriben de tres formas distintas en la tabla 8.3. Puesto que los electrones asignados al nivel $n = 1$ son los más cercanos al núcleo y por tanto tienen la energía más baja, éste es el nivel al que primero se asignan electrones (en H y He). A la izquierda en la tabla 8.3, los orbitales ocupados y el número de electrones en cada orbital se representan con la notación siguiente:

H $1s^1$ — un electrón en el subnivel s; número cuántico principal, n; subnivel (s)

A la derecha de la tabla, cada orbital ocupado se representa con un cuadrito en el que los electrones aparecen como flechas: ↑ si hay un solo electrón en un orbital y ↑↓ si hay electrones apareados en ese orbital.

En el helio los dos electrones están apareados en el orbital 1s, así que el nivel de más baja energía ($n = 1$) ya está lleno. Después de llenarse el nivel $n = 1$, los electrones se asignan al siguiente nivel en orden de energía creciente (Figura 8.11).

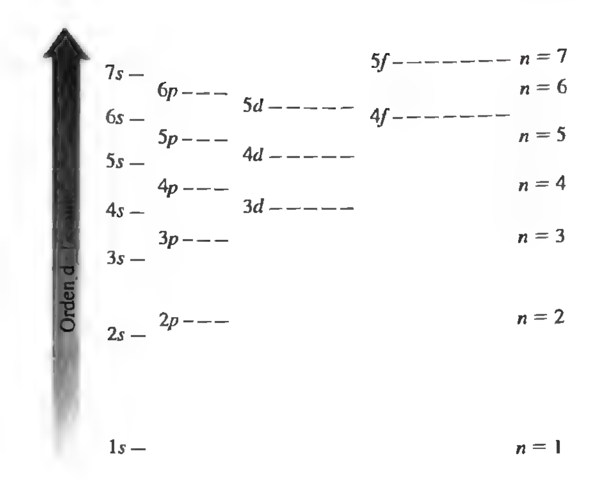


Figura 8.13 El orden de llenado de subniveles en átomos con muchos electrones. Los orbitales de los subniveles se llenan en orden creciente de energía ($1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p$, etcétera).

el nivel $n = 2$, a partir del litio. Este segundo nivel puede contener ocho electrones, y sus orbitales se ocupan en los ocho elementos del litio al neón. Observe en la tabla periódica de la segunda de forros que éstos son los ocho elementos del segundo periodo.

Como sucede en cada nivel de energía principal (y en cada periodo), los primeros dos electrones llenan el orbital *s*. En el segundo periodo estos elementos son Li ($1s^22s^1$, con el orbital 2*s* a medio llenar) y Be ($1s^22s_2$, con el orbital 2*s* totalmente lleno). El siguiente electrón entra en un orbital 2*p*. Ese elemento es B ($1s^22s^22p^1$). Puesto que el subnivel *p* tiene tres orbitales *p*, la adición de un segundo electrón *p*

TABLA 8.3 Configuración electrónica de los primeros diez elementos

	Configuraciones electrónicas		Diagramas de cuadros de orbitales				
	Condensada	Expandida	1s	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	$1s^1$		↑				
He	$1s^2$		↑↓				
Li	$1s^22s^1$		↑↓	↑			
Be	$1s^22s^2$		↑↓	↑↓			
B	$1s^22s^22p^1$		↑↓	↑↓	↑	□	□
C	$1s^22s^22p^2$	$1s^22s^22p_x{}^12p_y{}^1$	↑↓	↑↓	↑	↑	□
N	$1s^22s^22p^3$	$1s^22s^22p_x{}^12p_y{}^12p_z{}^1$	↑↓	↑↓	↑	↑	↑
O	$1s^22s^22p^4$	$1s^22s^22p_x{}^22p_y{}^12p_z{}^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	$1s^22s^22p^5$	$1s^22s^22p_x{}^22p_y{}^22p_z{}^1$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	$1s^22s^22p^6$	$1s^22s^22p_x{}^22p_y{}^22p_z{}^2$	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

Aunque los químicos a menudo dicen que los electrones "ocupan un orbital" o se "colocan en un orbital", los orbitales no son literalmente cosas o cajas en las que se coloquen los electrones. Un orbital es la función de onda que surge de la solución de la ecuación de onda. Es más correcto decir que un electrón se "asigna a un orbital", lo que implica que el electrón tiene la energía y forma que corresponde a ese orbital.

ofrece una opción. ¿El segundo electrón p del átomo de carbono ($1s^22s^22p^2$) se aparea con el electrón que ya existe en un orbital p u ocupa otro orbital p? Se ha demostrado experimentalmente que ambos electrones p tienen el mismo espín; por tanto, deben ocupar diferentes orbitales p, pues de lo contrario violarían el principio de exclusión de Pauli. Las configuraciones electrónicas expandidas en la parte media de la tabla 8.3 muestran, por ejemplo, la ubicación de los tres electrones p en los tres orbitales p del átomo de nitrógeno (p_x, p_y, p_z).

Puesto que los electrones son partículas con carga negativa, las configuraciones electrónicas que producen el máximo de no apareamiento también minimizan las repulsiones electrón-electrón, lo que hace que la energía total del conjunto de electrones sea la más baja posible. La **regla de Hund** resume la forma en que se llenan los subniveles: la disposición más estable de los electrones en el mismo subnivel es la que tiene el número máximo de electrones no apareados, todos con el mismo espín. El resultado general de la regla de Hund es que en los orbitales p, d y f cada electrón sucesivo entra en un orbital distinto del subnivel hasta que el subnivel se llena hasta la mitad, después de lo cual los electrones se aparean en los orbitales uno por uno.

Al escribir configuraciones electrónicas, debemos tener en mente las siguientes reglas:

1. *Los orbitales que tienen el mismo valor del número cuántico principal, n, ocupan un nivel de energía principal. Hay n^2 orbitales en un nivel.*
2. *Cada nivel se divide en varios subniveles cuyo número es igual al número cuántico principal, n, para ese nivel. Por ejemplo, el nivel $n = 3$ tiene tres subniveles, 3s, 3p y 3d.*
3. *Cada subnivel se divide en orbitales (subnivel s, 1 orbital; subnivel p, 3 orbitales; subnivel d, 5 orbitales; subnivel f, 7 orbitales). Por ejemplo, el nivel $n = 2$ tiene un orbital 2s y tres orbitales 2p, para un total de 4 orbitales, que corresponde a n^2.*
4. *Puesto que en cada orbital sólo caben dos electrones con espín opuesto, el número máximo de electrones en un nivel es de $2n^2$.*
5. *Los electrones se aparean sólo después de que cada orbital de un subnivel ha sido ocupado por un solo electrón (ésta es la regla de Hund).*

Suponga que necesita conocer la configuración electrónica del fósforo, lo que implica identificar los orbitales ocupados por todos sus electrones. Esto puede hacerse con la ayuda de la tabla periódica y de la información del resumen anterior. Si examinamos la tabla periódica de la segunda de forros, vemos que el fósforo tiene el número atómico 15 y por tanto tiene 15 electrones. Escribimos una configuración electrónica comenzando con el H y colocando electrones en los subniveles hasta llegar al elemento en cuestión. El fósforo está en el tercer periodo. La relación entre la posición en la tabla periódica y la configuración electrónica se resume en la figura 8.14. Los niveles $n = 1$ y $n = 2$ se llenan en los dos primeros periodos, lo que da a los primeros diez electrones del fósforo la configuración $1s^22s^22p^6$ (igual a la del neón). En la figura 8.14 vemos que los siguientes dos electrones se asignan al orbital $3s$, lo que da $1s^22s^22p^63s^2$ hasta ahora. Los últimos tres electrones tienen que asignarse a los orbitales $3p$, así que la configuración electrónica del fósforo es

$$\text{P} \qquad 1s^22s^22p^63s^23p^3$$

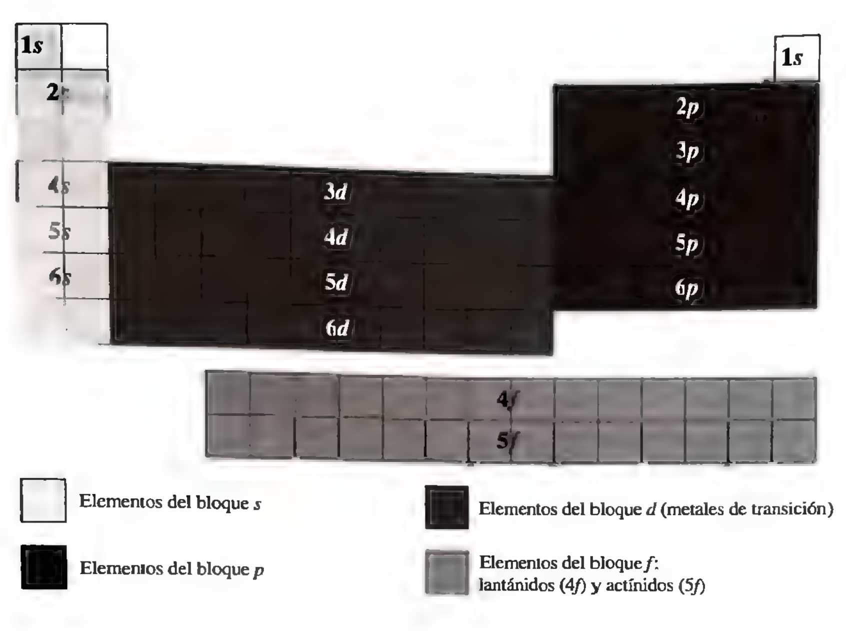


Figura 8.14 Configuración electrónica y la tabla periódica. Podemos generar las configuraciones electrónicas asignando electrones a los subniveles comenzando con el H y avanzando por esta tabla en orden de número atómico hasta llegar al elemento deseado. Las configuraciones que se generan utilizando la tabla periódica se pueden comparar con las que se dan en la tabla 8.4.

Según la regla de Hund, los tres electrones de los orbitales *p* del átomo de fósforo no deben estar apareados. Para indicar esto, podemos escribir la configuración electrónica expandida

$$\text{P} \qquad 1s^2 2s^2 2p_x^{\,2} 2p_y^{\,2} 2p_z^{\,2} 3s^2 3p_x^{\,1} 3p_y^{\,1} 3p_z^{\,1}$$

o el diagrama de cuadros de orbitales:

	$1s$	$2s$	$2p_x2p_y2p_z$	$3s$	$3p_x3p_y3p_z$
P	[↑↓]	[↑↓]	[↑↓][↑↓][↑↓]	[↑↓]	[↑][↑][↑]

Utilizando la configuración de gas noble, la configuración electrónica del fósforo es $[Ne]3s^2 3p^5$.

Así, todos los electrones están apareados excepto los tres electrones de los orbitales $3p$, los cuales ocupan diferentes orbitales y tienen espines paralelos.

La disposición de los elementos en la tabla periódica se vuelve más comprensible una vez que entendemos su configuración electrónica. En la tabla 8.4 se presenta la configuración electrónica de todos los elementos. Observe que en esa tabla se usa una representación abreviada de la configuración, en la que el símbolo del gas noble precedente representa los subniveles ya llenos. Ésta es la **notación de gas noble.** Para el Ca, con número atómico 20, la notación de gas noble es $[Ar]4s^2$, donde el símbolo [Ar] representa los subniveles que están llenos en el argón, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$.

A estas alturas, el lector deberá poder escribir las configuraciones electrónicas de los elementos de los grupos principales hasta el Ca, con número atómico 20, utilizando la tabla periódica como guía. Coteje sus configuraciones electrónicas con las que se dan en la tabla 8.4 para todos los elementos.

Ejemplo de resolución de problemas 8.3 Configuraciones electrónicas

Dé la configuración electrónica completa y la abreviatura de gas noble para el silicio, Si.

Respuesta $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$ o $[Ne]3s^2 3p^2$

(El texto continúa en la pág. 325.)

TABLA 8.4 Configuración electrónica de los átomos en su estado basal

Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración	Z	Elemento	Configuración
1	H	$1s^1$	38	Sr	[Kr]$5s^2$	75	Re	[Xe]$4f^{14}5d^56s^2$
2	He	$1s^2$	39	Y	[Kr]$4d^15s^2$	76	Os	[Xe]$4f^{14}5d^66s^2$
3	Li	[He]$2s^1$	40	Zr	[Kr]$4d^25s^2$	77	Ir	[Xe]$4f^{14}5d^76s^2$
4	Be	[He]$2s^2$	41	Nb	[Kr]$4d^45s^1$	78	Pt	[Xe]$4f^{14}5d^96s^1$
5	B	[He]$2s^22p^1$	42	Mo	[Kr]$4d^55s^1$	79	Au	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^1$
6	C	[He]$2s^22p^2$	43	Tc	[Kr]$4d^65s^2$	80	Hg	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^2$
7	N	[He]$2s^22p^3$	44	Ru	[Kr]$4d^75s^1$	81	Tl	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^1$
8	O	[He]$2s^22p^4$	45	Rh	[Kr]$4d^85s^1$	82	Pb	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$
9	F	[He]$2s^22p^5$	46	Pd	[Kr]$4d^{10}$	83	Bi	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^3$
10	Ne	[He]$2s^22p^6$	47	Ag	[Kr]$4d^{10}5s^1$	84	Po	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^4$
11	Na	[Ne]$3s^1$	48	Cd	[Kr]$4d^{10}5s^2$	85	At	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^5$
12	Mg	[Ne]$3s^2$	49	In	[Kr]$4d^{10}5s^25p^1$	86	Rn	[Xe]$4f^{14}5d^{10}6s^26p^6$
13	Al	[Ne]$3s^23p^1$	50	Sn	[Kr]$4d^{10}5s^25p^2$	87	Fr	[Rn]$7s^1$
14	Si	[Ne]$3s^23p^2$	51	Sb	[Kr]$4d^{10}5s^25p^3$	88	Ra	[Rn]$7s^2$
15	P	[Ne]$3s^23p^3$	52	Te	[Kr]$4d^{10}5s^25p^4$	89	Ac	[Rn]$6d^17s^2$
16	S	[Ne]$3s^23p^4$	53	I	[Kr]$4d^{10}5s^25p^5$	90	Th	[Rn]$6d^27s^2$
17	Cl	[Ne]$3s^23p^5$	54	Xe	[Kr]$4d^{10}5s^25p^6$	91	Pa	[Rn]$5f^26d^17s^2$
18	Ar	[Ne]$3s^23p^6$	55	Cs	[Xe]$6s^1$	92	U	[Rn]$5f^36d^17s^2$
19	K	[Ar]$4s^1$	56	Ba	[Xe]$6s^2$	93	Np	[Rn]$5f^46d^17s^2$
20	Ca	[Ar]$4s^2$	57	La	[Xe]$5d^16s^2$	94	Pu	[Rn]$5f^67s^2$
21	Sc	[Ar]$3d^14s^2$	58	Ce	[Xe]$4f^15d^16s^2$	95	Am	[Rn]$5f^77s^2$
22	Ti	[Ar]$3d^24s^2$	59	Pr	[Xe]$4f^36s^2$	96	Cm	[Rn]$5f^76d^17s^2$
23	V	[Ar]$3d^34s^2$	60	Nd	[Xe]$4f^46s^2$	97	Bk	[Rn]$5f^97s^2$
24	Cr	[Ar]$3d^54s^1$	61	Pm	[Xe]$4f^56s^2$	98	Cf	[Rn]$5f^{10}7s^2$
25	Mn	[Ar]$3d^54s^2$	62	Sm	[Xe]$4f^66s^2$	99	Es	[Rn]$5f^{11}7s^2$
26	Fe	[Ar]$3d^64s^2$	63	Eu	[Xe]$4f^76s^2$	100	Fm	[Rn]$5f^{12}7s^2$
27	Co	[Ar]$3d^74s^2$	64	Gd	[Xe]$4f^75d^16s^2$	101	Md	[Rn]$5f^{13}7s^2$
28	Ni	[Ar]$3d^84s^2$	65	Tb	[Xe]$4f^96s^2$	102	No	[Rn]$5f^{14}7s^2$
29	Cu	[Ar]$3d^{10}4s^1$	66	Dy	[Xe]$4f^{10}6s^2$	103	Lr	[Rn]$5f^{14}6d^17s^2$
30	Zn	[Ar]$3d^{10}4s^2$	67	Ho	[Xe]$4f^{11}6s^2$	104	Rf*	[Rn]$5f^{14}6d^27s^2$
31	Ga	[Ar]$3d^{10}4s^24p^1$	68	Er	[Xe]$4f^{12}6s^2$	105	Ha	[Rn]$5f^{14}6d^37s^2$
32	Ge	[Ar]$3d^{10}4s^24p^2$	69	Tm	[Xe]$4f^{13}6s^2$	106	Sg	[Rn]$5f^{14}6d^47s^2$
33	As	[Ar]$3d^{10}4s^24p^3$	70	Yb	[Xe]$4f^{14}6s^2$	107	Ns	[Rn]$5f^{14}6d^57s^2$
34	Se	[Ar]$3d^{10}4s^24p^4$	71	Lu	[Xe]$4f^{14}5d^16s^2$	108	Hs	[Rn]$5f^{14}6d^67s^2$
35	Br	[Ar]$3d^{10}4s^24p^5$	72	Hf	[Xe]$4f^{14}5d^26s^2$	109	Mt	[Rn]$5f^{14}6d^77s^2$
36	Kr	[Ar]$3d^{10}4s^24p^6$	73	Ta	[Xe]$4f^{14}5d^36s^2$	110	—	[Rn]$5f^{14}6d^87s^2$
37	Rb	[Kr]$5s^1$	74	W	[Xe]$4f^{14}5d^46s^2$	111	—	[Rn]$5f^{14}6d^97s^2$
						112	—	[Rn]$5f^{14}6d^{10}7s^2$

*Los nombres de los elementos 104-109 están en disputa. En Estados Unidos el uso actual es aceptar los nombres elegidos para estos elementos por sus descubridores.

Explicación La tabla periódica muestra el silicio en el tercer periodo con número atómico 14, así que tiene 14 electrones. Los primeros diez electrones se representan con $1s^22s^22p^6$, la disposición de los electrones del Ne. Los últimos cuatro electrones que se colocan en el átomo tienen la configuración $3s^23p^2$.

Práctica de resolución de problemas 8.3

Para el azufre, (a) escriba la configuración electrónica con la notación de gas noble y (b) determine cuántos electrones no apareados tienen los átomos de azufre, dibujando el diagrama de cuadros de orbitales.

Ejercicio 8.8 Electrones de más alta energía en átomos en el estado basal

Indique cuántos electrones hay en el nivel energético ocupado más alto (n más alto) en un átomo de cloro en el estado basal. Haga lo mismo con un átomo de azufre.

Electrones de valencia

Ya en 1902, Gilbert N. Lewis (1875-1946) había sugerido que los electrones de los átomos podrían estar dispuestos en niveles, comenzando cerca del núcleo y continuando hacia afuera. Lewis explicó la similitud de las propiedades químicas de los elementos de un grupo dado suponiendo que todos los elementos de ese grupo tienen el mismo número de electrones en su nivel exterior. Estos electrones se conocen como **electrones de valencia** en el caso de los elementos de los grupos principales. Los electrones de los niveles interiores llenos de esos elementos se denominan **electrones internos.** He aquí unos cuantos ejemplos de electrones internos y de valencia:

Aunque Lewis no publicó sus ideas acerca de los electrones de valencia hasta 1916, había escrito un memorándum en 1902 en el que bosquejaba sus ideas, que surgieran de su intento por explicar las tendencias periódicas a los estudiantes de su curso de introducción a la química.

Elemento	Electrones internos	Configuración electrónica total	Electrones de valencia	Grupo periódico
Na	$1s^22s^22p^6$	$[Ne]3s^1$	$3s^1$	1A
Si	$1s^22s^22p^6$	$[Ne]3s^23p^2$	$3s^23p^2$	4A
As	$1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}$	$[Ar]3d^{10}4s^24p^3$	$4s^24p^3$	5A

Observe que en los elementos del cuarto periodo en adelante en los Grupos 3A a 7A los electrones del subnivel d también son electrones internos. Utilizando esta notación, los electrones internos del As se representan con $[Ar]3d^{10}$.

Ejercicio 8.9 Electrones internos y de valencia

Escriba la configuración de gas noble del yodo e identifique sus electrones internos y de valencia.

Cuando Lewis explicaba a sus estudiantes la estructura atómica, usaba el símbolo del elemento para representar el núcleo atómico y los electrones internos. Él introdujo la práctica de representar los electrones de valencia como puntos, colocados alrededor del símbolo, uno por uno, hasta acabarse o hasta ocupar los cuatro lados;

TABLA 8.5 Símbolos de puntos de Lewis para los átomos

1A ns^1	2A ns^2	3A ns^2np^1	4A ns^2np^2	5A ns^2np^3	6A ns^2np^4	7A ns^2np^5	8A ns^2np^6
Li ·	· Be ·	· B̈ ·	· Ċ ·	· N̈ ·	: Ö ·	: F̈ ·	: N̈e :
Na ·	· Mg ·	· Ȧl ·	· Ṡi ·	· P̈ ·	: S̈ ·	: C̈l ·	: Är :

si sobraban electrones, se apareaban con los que ya estaban ahí. El resultado es un **símbolo de puntos de Lewis.** En la tabla 8.5 se muestran los símbolos de puntos de Lewis para los átomos de los elementos de los periodos 2 y 3.

Los elementos de grupos principales en los Grupos 1A y 2A se conocen como **elementos del bloque** *s* (véase la Figura 8.14) y sus electrones de valencia son electrones *s*. Las configuraciones de electrones de valencia de estos elementos se representan con ns^1 y ns^2, respectivamente.

Los elementos de grupos principales que están a la derecha de la tabla periódica, los Grupos 3A a 8A, se conocen como **elementos del bloque *p*** (véase la Figura 8.14). Sus electrones de valencia incluyen los electrones *s* y *p* exteriores. Observe en la tabla 8.5 cómo los símbolos de puntos de Lewis muestran que *en cada grupo el número de electrones de valencia es igual al número de grupo.*

Ejercicio 8.10 Configuraciones electrónicas de dos elementos de la misma familia

Utilizando la notación de gas noble, escriba la configuración electrónica del Se y del Te. ¿Qué ilustran estas configuraciones acerca de elementos que están en el mismo grupo principal?

Configuraciones electrónicas de iones

Al estudiar los compuestos iónicos (*⇐ pág. 89*) aprendimos que los átomos de los Grupos 1A a 3A forman iones positivos con cargas iguales a su número de grupo y que los no metales de los Grupos 4A a 7A que forman iones lo hacen añadiendo electrones para formar iones negativos cuya carga es igual a ocho menos el número de grupo. He aquí la explicación. Cuando se forman iones a partir de átomos de elementos de los bloques *s* y *p*, se eliminan o añaden electrones tratando de alcanzar una configuración de gas noble. Los átomos de los Grupos 1A, 2A y 3A pierden 1, 2 o 3 electrones para formar iones 1+, 2+ y 3+, respectivamente. Los átomos de los Grupos 7A, 6A y algunos del 5A ganan 1, 2 o 3 electrones para formar iones 1−, 2− o 3−. *Los metales forman cationes cuya carga es igual al número de grupo, y los no metales forman aniones cuya carga es igual al número de grupo menos ocho.*

Ejercicio 8.11 Estructuras de puntos

Las estructuras de puntos de Lewis sólo muestran los electrones de valencia, pero trate de dibujar una estructura que incluya todos los electrones de valencia y *todos* los electrones internos del siguiente nivel inferior. ¿Qué aspecto tendría esta estructura de puntos para el ion Na^+? ¿Qué elemento tiene la misma estructura de puntos de Lewis que el ion Na^+? Realice el mismo ejercicio con un átomo de O y un ion O^{2-}.

Decimos que los iones con la misma configuración electrónica son **isoelectrónicos.** En la tabla 8.6 se dan algunos iones isoelectrónicos, así como el gas noble que

TABLA 8.6 Átomos de gases nobles y iones isoeléctricos

(todos $1s^2$)	He, Li^+, Be^{2+}, H^-
(todos $1s^22s^22p^6$)	Ne, Na^+, Mg^{2+}, Al^{3+}, F^-, O^{2-}
(todos $1s^22s^22p^63s^23p^6$)	Ar, K^+, Ca^{2+}, Ga^{3+}, Cl^-, S^{2-}
(todos $1s^22s^22p^63s^23p^64s^24p^6$)	Kr, Rb^+, Sr^{2+}, Br^-, Se^{2-}
(todos $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^25p^6$)	Xe, Cs^+, Ba^{2+}, I^-, Te^{2-}

tiene la misma configuración electrónica. Observe que los iones metálicos son isoelectrónicos con el gas noble *precedente*, mientras que los iones no metálicos tienen la configuración electrónica del *siguiente* gas noble.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 8.4 Iones de grupos principales

Dé la configuración de electrones de valencia del S, y prediga la carga que tiene el ion formado a partir de un átomo de S. ¿Qué gas noble es isoelectrónico con el ion?

Respuesta $3s^23p^4$; $S + 2e^- \longrightarrow S^{2-}$; Ar

Explicación El S es un elemento del Grupo 6A en el tercer periodo, así que su configuración de electrones de valencia es $3s^23p^4$. Un átomo de S necesita dos electrones para alcanzar la configuración del siguiente gas noble, Ar. Por tanto, el ion estable que se espera para S es S^{2-}.

Práctica de resolución de problemas 8.4

(a) Utilice la tabla periódica para escribir la configuración electrónica general de los átomos del Grupo 3A.
(b) Prediga la carga del ion que se forma a partir de un átomo de Ga.
(c) ¿Qué configuración electrónica tiene el ion de Ga que predijo en la parte (b)?

Ejercicio 8.12 Configuración electrónica de iones

Escriba la configuración electrónica de los siguientes iones: (a) Cl^-, (b) O^{2-}, (c) N^{3-}, (d) Se^{2-}.

Configuración electrónica de los elementos de transición

Los elementos de los grupos B (3B-8B y 1B y 2B) en la parte media de la tabla periódica —los *elementos de transición*— son elementos metálicos en los que se está llenando un subnivel *d* (los elementos del bloque *d* en la figura 8.14 (⇐ *pág. 323*)).

En cada periodo en el que ocurren, los elementos de transición van inmediatamente precedidos de dos elementos del bloque *s*. Como se muestra en la figura 8.14, una vez que se llena el subnivel 4*s*, el siguiente subnivel de mayor energía es el 3*d* (no el 4*p*, como cabría esperar). El uso de orbitales *d* comienza con el primer metal de transición, el escandio, que tiene la configuración $[Ar]3d^14s^2$. Después del escandio viene el titanio con $[Ar]3d^24s^2$ y el vanadio con $[Ar]3d^34s^2$. Esperaríamos que la configuración del siguiente elemento, cromo, fuera $[Ar]3d^44s^2$, pero sucede que no es así. La configuración correcta es $[Ar]3d^54s^1$, con base en mediciones espectroscópicas y magnéticas. Esto ilustra una de varias anomalías en la predicción de la configuración electrónica de los elementos de transición y de los elementos de transición internos. Cuando es posible tener subniveles *d* llenos a la mitad, a veces se favorecen (una ilustración de la regla de Hund). En consecuencia, los elementos que están

Una explicación completa de las anomalías como ésta es en realidad más compleja, pero rebasa el alcance del presente texto.

cerca de la mitad y del final del llenado de un subnivel *d* tienen una configuración estable que deja el orbital *s* a medio llenar y los orbitales *d* a medio llenar o llenos. Este tipo de configuración electrónica se observa en el cobre, el penúltimo elemento de la primera serie de transición, que tiene la configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^1$ en lugar de $[Ar]3d^94s^2$, como cabría esperar.

El número de electrones no apareados en los átomos de la mayor parte de los elementos de transición puede predecirse colocando los electrones de valencia en diagramas de orbitales según la regla de Hund. La configuración electrónica del Co (Z = 27) es $[Ar]3d^74s^2$, y el número de electrones no apareados es de tres, como se aprecia en el siguiente diagrama de cuadros de orbitales.

	3*d*					4*s*
Co [Ar]	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑↓

Ejercicio 8.13 Electrones no apareados

¿Cuál configuración de estado basal del cromo tiene el mayor número de electrones no apareados, $[Ar]3d^44s^2$ ó $[Ar]3d^54s^1$?

Ejercicio 8.14 Ion Cu^+

Con base en la configuración electrónica del cobre, explique por qué este elemento forma fácilmente el ion Cu^+.

Los lantánidos y actínidos se colocan en la parte inferior de la tabla periódica para evitar tener que hacer demasiado ancha la tabla.

En el sexto y séptimo periodos, hay orbitales del subnivel *f* y pueden llenarse. Los elementos (todos metales) en los que se están llenando subniveles *f* a veces se denominan elementos de *transición internos* o, más comúnmente, *lantánidos* (por el lantano, el elemento que está inmediatamente antes de los que están llenando el subnivel 4*f*) y *actínidos* (por el actinio, el elemento que está inmediatamente antes de los que están llenando el subnivel 5*f*). Los lantánidos comienzan con el Lantano (La), que tiene la configuración electrónica $[Xe]5d^16s^2$. El siguiente elemento, el cerio (Ce), inicia una fila aparte en la parte baja de la tabla periódica, y es con estos elementos que los orbitales *f* entran en juego (Figura 8.14 y Tabla 8.4). La configuración electrónica del Ce es $[Xe]4f^15d^16s^2$. Cada uno de los elementos lantánidos, desde Ce hasta Lu, siguen añadiendo electrones 4*f* hasta que se llenan por completo los siete orbitales 4*f* en el lutecio (Lu, $[Xe]4f^{14}5d^16s^2$). Observe que tanto el nivel $n = 5$ como el $n = 6$ se llenan parcialmente antes de que comience a ocuparse el 4*f*.

No es posible exagerar la importancia de la tabla periódica como guía para las configuraciones electrónicas. Utilizando sólo la figura 8.14 como guía, encontremos la configuración del Se, que está en el Grupo 6A. De inmediato sabemos que tiene *seis* electrones de valencia con una configuración de ns^2np^4. Y como el Se está en el cuarto periodo, $n = 4$. Así, se da la configuración electrónica completa a partir de la del argón $[1s^22s^22p^63s^23p^6]$, el gas noble que está al final de periodo anterior en el que $n = 3$. Luego añadimos el subnivel lleno $3d^{10}$ y los seis electrones de valencia del Se $(4s^24p^4)$ para dar $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^4$, o bien $[Ar]3d^{10}4s^24p^4$. Si queremos predecir el número de electrones no apareados, basta con examinar la configuración electrónica de los subniveles exteriores, porque los niveles internos (representados por [Ar] en este caso) están totalmente llenos y todos los electrones de los niveles internos están apareados. Para el Se, $[Ar]3d^{10}4s^24p_x^{\ 2}4p_y^{\ 1}4p_z^{\ 1}$ indica dos orbitales *p* con electrones no apareados, para un total de dos electrones no apareados.

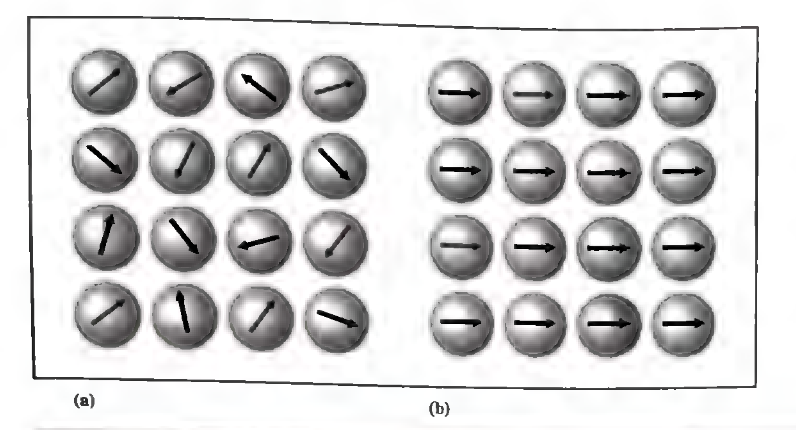


Figura 8.15 Tipos de comportamiento magnético. (a) Paramagnetismo: los centros (átomos o iones) con momentos magnéticos no están alineados cuando la sustancia no está en un campo magnético. (b) Ferromagnetismo: los espines de los electrones no apareados en cúmulos de átomos o iones están alineados en la misma dirección.

Ejercicio 8.15 Práctica de configuración electrónica

Escoja dos elementos de cada uno de los grupos principales de la tabla periódica y practique la escritura de su configuración electrónica y su diagrama de orbitales. Use la figura 8.14 como guía.

Paramagnetismo y electrones no apareados

Las propiedades magnéticas de un electrón que gira se describieron en la sección 8.4. En los átomos y iones que tienen niveles llenos, todos los electrones están apareados y sus campos magnéticos de hecho se cancelan mutuamente. Tales sustancias se clasifican como **diamagnéticas.** Los átomos o iones que tienen electrones no apareados son atraídos hacia un campo magnético; cuanto más electrones no apareados haya, mayor será la atracción. Tales sustancias se clasifican como **paramagnéticas.**

Las sustancias que conservan su magnetismo (son imanes permanentes) son **ferromagnéticas.** El efecto magnético de los materiales ferromagnéticos es mucho mayor que en los materiales paramagnéticos. Hay ferromagnetismo cuando los espines de los electrones no apareados de un cúmulo de átomos (llamado dominio) en el sólido se alinean en la misma dirección (Figura 8.15). Sólo los metales de los subgrupos del hierro, cobalto y níquel de la tabla periódica exhiben esta propiedad; también son únicos en cuanto a que, una vez que los dominios quedan alineados en un campo magnético, el metal queda magnetizado permanentemente. En ese caso el magnetismo sólo puede eliminarse calentando o moldeando el metal a modo de reacomodar los dominios de espines electrónicos. Muchas aleaciones exhiben un mayor ferromagnetismo que los metales puros. Algunos óxidos metálicos, como CrO_2 y Fe_3O_4, también son ferromagnéticos y se emplean en las cintas magnéticas para grabar (Figura 8.16).

La diferencia entre los materiales paramagnéticos y ferromagnéticos es que en las sustancias paramagnéticas no se forman dominios de espines de electrones alineados.

Figura 8.16 Varios productos que usan cinta magnética para grabación. *(C.D. Winters)*

Iones de metales de transición

Ya mencionamos la cercanía entre las energías de los subniveles 4*s* y 3*d* en relación con la configuración electrónica de los átomos de metales de transición. Las energías de los subniveles 5*s* y 4*d*, los subniveles 6*s*, 4*f* y 5*d*, y los subniveles 7*s*, 5*f* y 6*d* también están muy cercanas entre sí. Las energías de los subniveles *ns* y $(n - 1)d$ son tan cercanas que, una vez que se añaden electrones *d*, la energía del subnivel $(n - 1)d$ es un poco más baja que la del subnivel *ns*. En consecuencia, los electrones *ns* tienen mayor energía y siempre se eliminan primero cuando los metales de transición y de transición internos forman cationes.

Por ejemplo, un átomo de Fe pierde sus dos electrones 4*s* para formar un ion Fe^{2+},

$$Fe[Ar]3d^6 4s^2 \longrightarrow Fe^{2+}[Ar]3d^6 + 2e^-$$

y luego se forma Fe^{3+} a partir de Fe^{2+} por la pérdida de un electrón 3*d*.

$$Fe^{2+}[Ar]3d^6 \longrightarrow Fe^{3+}[Ar]3d^5 + e^-$$

En el ion Fe^{3+} hay cinco elecırones no apareados, en comparación con sólo cuatro electrones no apareados en Fe^{2+}, como puede verse al dibujar diagramas de cuadros de orbitales para los electrones *d*:

Fe^{3+} [Ar] 3*d* [↑] [↑] [↑] [↑] [↑] Fe^{2+} [Ar] 3*d* [↑↓] [↑] [↑] [↑] [↑]

El ion Fe^{3+} es más paramagnético que el Fe^{2+}. El Mn^{2+} es otro ejemplo de ion de metal de transición que tiene cinco electrones no apareados. Los átomos o iones de los elementos de transición internos pueden tener hasta siete electrones no apareados en el subnivel *f*, como sucede en los iones Eu^{2+} y Gd^{3+}.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 8.5 Configuración electrónica de elementos de transición y sus iones

(a) Escriba la configuración electrónica del átomo de Co, empleando la notación de gas noble. Luego dibuje el diagrama de cuadros de orbitales de los electrones que están más allá de la configuración de gas noble precedente.
(b) El cobalto suele existir como iones 2+ y 3+. ¿Cómo hay que modificar el diagrama de orbitales de la parte (a) para representar los electrones exteriores de Co^{2+} y Co^{3+}?
(c) ¿Cuántos electrones no apareados tienen Co, Co^{2+} y Co^{3+}?

Respuesta

(a) $[Ar]3d^7 4s^2$, [Ar] 3*d* [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [↑] 4*s* [↑↓]

(b) Para Co^{2+}, quitamos los dos electrones 4*s* del Co para dar

[Ar] 3*d* [↑↓] [↑↓] [↑] [↑] [↑]

Para Co^{3+}, quitamos los dos electrones 4*s* y uno de los electrones 3*d* del Co para dar

[Ar] 3*d* [↑↓] [↑] [↑] [↑] [↑]

(c) Co, tres electrones no apareados; Co^{2+}, tres electrones no apareados; Co^{3+}, cuatro electrones no apareados.

Explicación

(a) El Co está en el cuarto periodo con número atómico 27; tiene nueve electrones más que el Ar, dos de los nueve en el subnivel 4*s* y siete en el subnivel 3*d*, así que su configuración electrónica es $[Ar]3d^7 4s^2$. Para el diagrama de cuadros de orbitales, todos los subniveles *d* reciben un electrón antes de aparearlos (regla de Hund).
(b) Para formar Co^{2+}, se eliminan dos electrones del subnivel 4*s*. Para formar Co^{3+}, se elimina uno de los electrones apareados de un subnivel *d*.
(c) Si examina los diagramas, verá que los números de electrones no apareados son tres para Co, tres para Co^{2+} y cuatro para Co^{3+}.

Práctica de resolución de problemas 8.5

(a) Escriba la configuración electrónica del átomo de níquel empleando la notación de gas noble.
(b) Dibuje un diagrama de cuadros de orbitales para los electrones exteriores. ¿Cuántos electrones no apareados tiene el níquel?
(c) Dibuje un diagrama de orbitales para el ion Ni^{2+}. ¿Cuántos electrones no apareados tiene el Ni^{2+}?

Ejercicio 8.16 Electrones no apareados

El compuesto 2,4-pentanodiona, también conocido como acetilacetona (acac) forma, en presencia de una base, el anión acac$^-$ que no tiene electrones apareados y forma compuestos neutros con ambos iones, Fe^{2+} y Fe^{3+}. Sus fórmulas son $Fe(acac)_2$ y $Fe(acac)_3$, respectivamente. ¿Cuál tendrá mayor atracción con un campo magnético? Explique.

8.6 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR Y SUS APLICACIONES

En la sección anterior mencionamos el campo magnético creado por el electrón al girar en relación con la explicación del espín cuantizado de los electrones. Los núcleos de ciertos isótopos tienen la misma propiedad. Por ejemplo, un núcleo de ^1H (el núcleo de hidrógeno o protón) puede girar en una de dos direcciones. En ausencia de un campo magnético, los dos estados de espín tienen la misma energía. Cuando se aplica un campo magnético externo intenso, los núcleos de ^1H que giran de tal manera que están alineados con el campo externo tienen una energía un poco más baja que los que están alineados contra el campo magnético. A primera vista podría parecer que esta diferencia de energía, ΔE, entre los dos estados de espín nuclear sería la misma para todos los átomos de hidrógeno de una molécula, pero no sucede así (← ***pág. 80***). Los átomos vecinos de los átomos de hidrógeno de una molécula hacen que estos últimos perciban campos magnéticos ligeramente distintos del campo externo. Sin embargo, el valor de ΔE es lo bastante pequeño como para que la radiación en la región de radiofrecuencias del espectro electromagnético (Figura 8.1) pueda cambiar la dirección del espín.

Energía

$$\begin{array}{ccccc} \underline{\quad\quad} \; -1/2 & & \underline{\;\downarrow\;} \; -1/2 & & \underline{\quad\quad} \; -1/2 \\ & \xrightarrow{+h\nu} & & \xrightarrow{-h\nu} & \\ \underline{\;\uparrow\;} \; +1/2 & & \underline{\quad\quad} \; +1/2 & & \underline{\;\uparrow\;} \; +1/2 \end{array}$$

Imagine que los núcleos de hidrógeno alineados absorben una radiofrecuencia específica que cambia su espín a la dirección menos estable. Cuando los núcleos regresan a la dirección de espín más estable, emiten la misma radiofrecuencia, la cual puede medirse con un receptor de radio. Este fenómeno se llama **resonancia magnética nuclear (RMN)** y ofrece una herramienta para estudiar la estructura molecular.

Los químicos usan mucho la RMN porque la radiofrecuencia absorbida y luego emitida depende del entorno químico de los átomos de la muestra que tienen estados de espín nuclear. El estudio de los átomos de hidrógeno con RMN (llamado resonancia magnética nuclear de *protones*, RMN ^1H) se ha convertido rápidamente en una herramienta estructural y analítica indispensable, sobre todo en química orgánica. Las gráficas de intensidad de absorción de energía contra intensidad del campo magnético se llaman *espectros de RMN*, y de ellos los químicos deducen los tipos de átomos que están unidos al hidrógeno así como el número de átomos de hidrógeno que están presentes en una molécula. En la figura 8.17 se muestra un diagrama esquemático de los componentes importantes de un espectrómetro de RMN.

Felix Bloch y Edward Purcell recibieron el premio Nobel en 1952 por su descubrimiento de la resonancia magnética nuclear.

Puesto que el hidrógeno es el elemento más común en el organismo y los átomos de hidrógeno producen una señal de RMN fuerte, el ^1H es el candidato más lógico para la aplicación de la RMN a la obtención de imágenes médicas. El primer uso de la RMN para este fin se informó en 1973. El retraso entre el descubrimiento de la RMN y su aplicación a la medicina tuvo que ver con las dificultades técnicas asociadas a la creación de un campo magnético uniforme con un diámetro lo bastan-

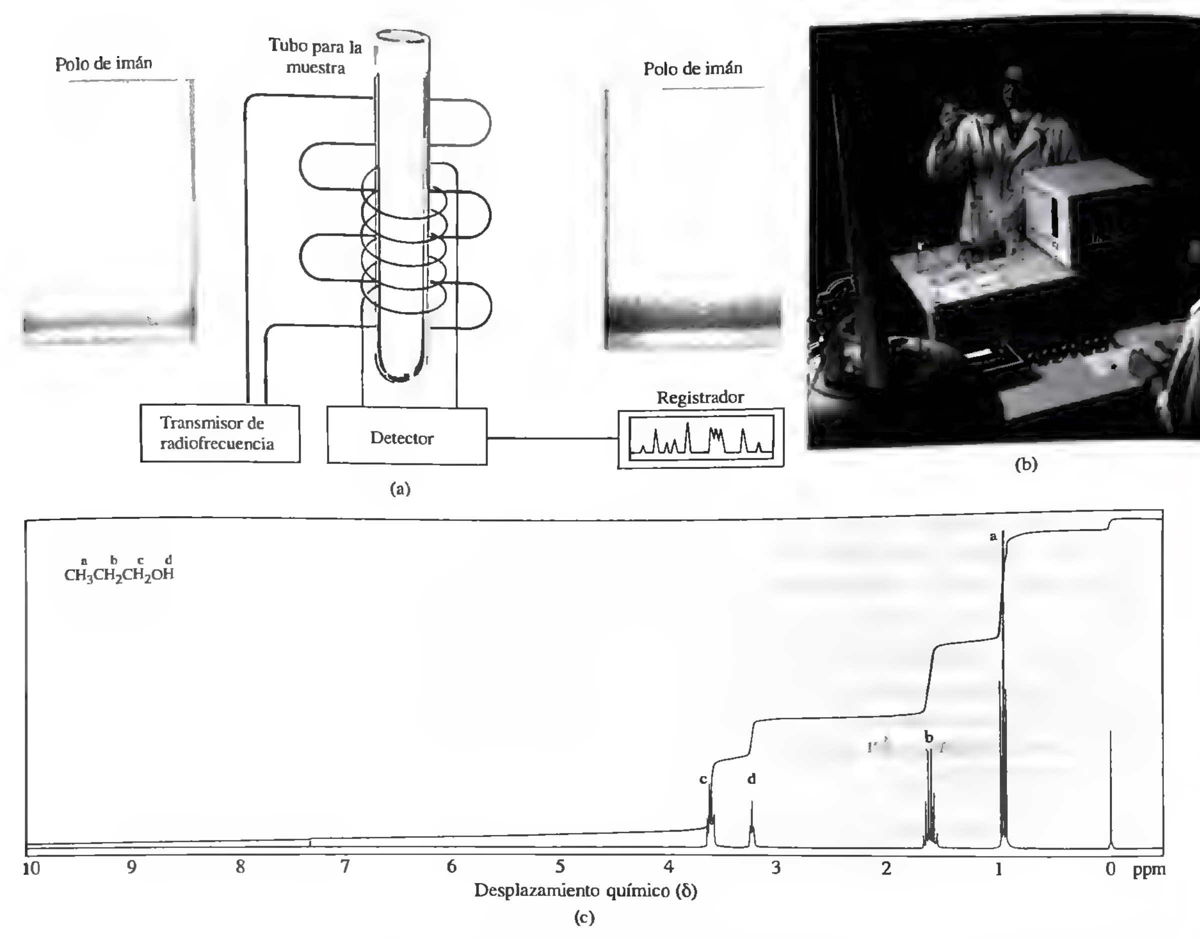


Figura 8.17 La técnica de RMN. (a) Diagrama esquemático de un espectrómetro de RMN. (b) Un espectrómetro RMN moderno es un instrumento altamente automatizado regulado por una computadora integrada. (c) Espectro RMN de propanol que muestra los cuatro tipos de protones que existen en la molécula. *(b, General Electric)*

El uso de RMN para obtener imágenes médicas se conoce ahora como Imágenes por Resonancia Magnética IRM (MRI). Se omitió el término "nuclear" por su asociación con las armas y la radiactividad, que asustaba a algunas personas.

te grande como para rodear a un paciente. Además, se requerían avances en la tecnología de cómputo para analizar los datos y construir una imagen a partir de ellos.

La obtención de imágenes por RMN en medicina se basa en el tiempo que tardan los protones (núcleos de hidrógeno) que están en la posición de espín nuclear inestable, de alta energía, en "relajarse" o volver a la posición de espín nuclear de baja energía. Estos *tiempos de relajación* son diferentes para los protones de la grasa (⟵ ***pág. 107***), los músculos (***proteínas***, Sección 11.10), la sangre y los huesos, a causa de diferencias en los entornos químicos. Estas diferencias en los tiempos de relajación se intensifican con la computadora para producir la imagen de resonancia magnética.

En la obtención de imagenes por resonancia magnética (MRI, *magnetic resonance imaging*), el paciente se coloca en la abertura de un imán grande (Figura 8.18). El campo magnético alinea el espín de los protones (así como los de otros núcleos magnéticos). Una bobina transmisora de radiofrecuencia se coloca cerca de la región del cuerpo que se va a examinar. La energía de radiofrecuencia absorbida por los núcleos de hidrógeno que giran hace que los núcleos alineados se vuelvan hacia la dirección

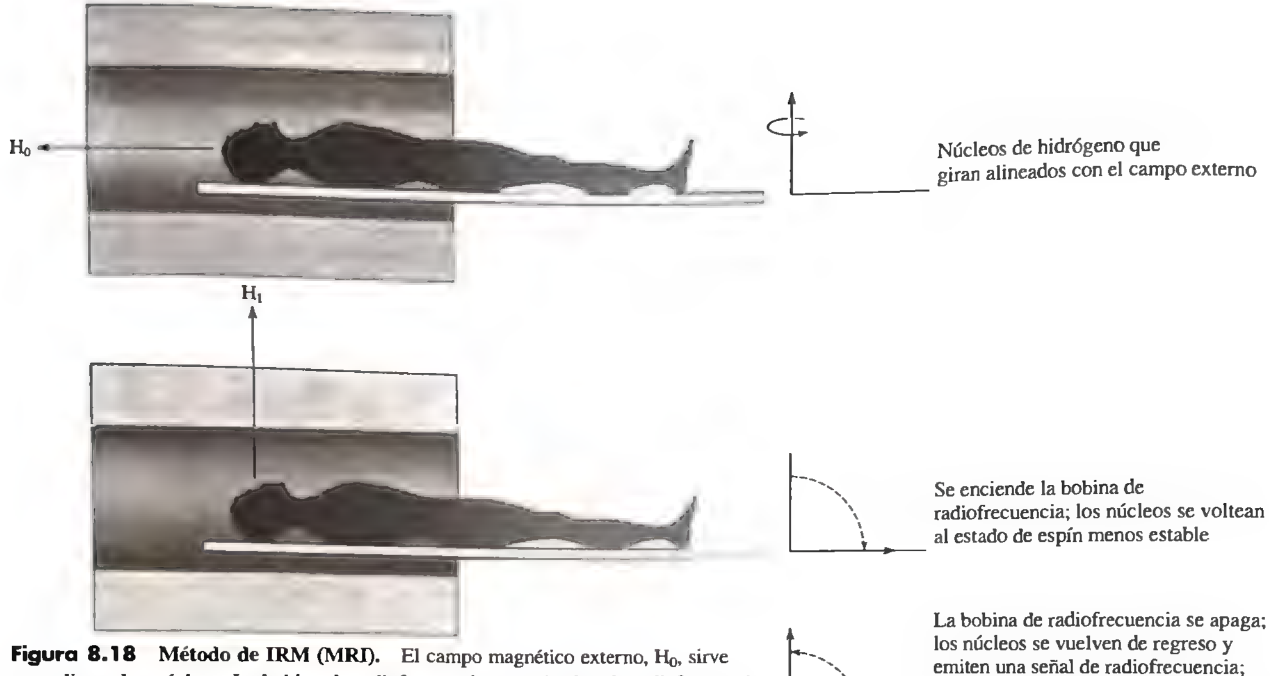


Figura 8.18 Método de IRM (MRI). El campo magnético externo, H_0, sirve para alinear los núcleos. La bobina de radiofrecuencia se enciende y la radiofrecuencia que se produce (H_1) vuelve los núcleos al estado de espín menos estable. Cuando los núcleos vuelven nuevamente al estado de espín más estable, se generan fotones de frecuencia de radio. Estos fotones crean una señal de radiofrecuencia que se puede detectar en un receptor.

de espín de alta energía, menos estable. Cuando los núcleos regresan al estado de espín más estable, se emite un fotón de radiación electromagnética de radiofrecuencia. La intensidad de la señal emitida está en relación con la densidad de los núcleos de hidrógeno de la región que se examina, y el tiempo que tarda en emitirse la señal (tiempo de relajamiento) se relaciona con el tipo de tejido. La señal de radiofrecuencia emitida se recibe en una bobina de radiorreceptor, la cual la envía a una computadora que construye matemáticamente la imagen. La MRI puede distinguir claramente los tumores del tejido cerebral normal, no sólo con base en la alteración de la anatomía sino también por el alto contenido de agua, que puede deberse al crecimiento anormal de vasos sanguíneos o a una absorción excesiva de agua por las células.

¿Los fotones asociados a la energía de radio de la resonancia magnética tienen la suficiente energía como para causar daño celular? No; un fotón de energía de radio tiene apenas 10^{-7} veces la energía que se requeriría para romper un solo enlace químico, así que es muy poco probable que pudiera romper enlaces y causar otros daños a las células, como hacen los fotones de rayos X y de luz ultravioleta.

Ejercicio 8.17 Energía de los fotones de radio en el experimento de MRI

Estime la energía de los fotones de ondas de radio (digamos, 100 MHz) y compárela con la requerida para romper los enlaces químicos Haga lo mismo con los fotones de rayos X. ¿Ve por qué es seguro colocar a la persona dentro de un instrumento de diagnóstico por MRI?

8.7 TENDENCIAS PERIÓDICAS: RADIO ATÓMICO

Ahora que entendemos lo que significa configuración electrónica, podemos comenzar a dar respuesta a las preguntas fundamentales acerca de por qué los elementos ocupan su lugar en la tabla periódica, y a qué se deben las tendencias que observamos entre los elementos.

Una máquina de obtención de imágenes por resonancia magnética (MRI). El paciente se coloca en una plataforma y se introduce en la abertura del imán.

En el caso de los átomos que forman moléculas diatómicas simples, como el Cl_2, se puede determinar experimentalmente el **radio atómico** midiendo la distancia entre los centros de los dos átomos de la molécula. Se supone que la mitad de esa distancia es un buen estimado del radio del átomo. En la molécula de Cl_2, la distancia átomo-átomo (la distancia entre el centro de un átomo y el centro del otro) es de 200 pm. Si dividimos entre 2, tenemos que el radio del átomo de Cl es de 100 pm. Asimismo, la distancia C–C en el diamante es de 154 pm, así que el radio del átomo de carbono es de 77 pm. Para probar estas estimaciones, podemos sumar para estimar la distancia entre el Cl y el C en el CCl_4. La distancia estimada de 177 pm concuerda bien con la distancia C–Cl medida experimentalmente de 176 pm.

Podemos extender esta estrategia al radio atómico de otros elementos. El radio de los átomos de O, C y S se pueden estimar al medir las distancias O–H, C–Cl y H–S en H_2O, CCl_4 y H_2S, y restar después el valor que corresponde al radio de H y Cl obtenido de las moléculas de H_2 y Cl_2. Con ésta y otras técnicas, se ha reunido un conjunto razonable de valores del radio atómico para los elementos de grupos principales (Figura 8.19).

Los orbitales representan las ubicaciones probables de los electrones en los átomos y no tienen fronteras marcadas. No obstante, en toda esta sección dibujaremos los átomos como esferas bien definidas para hacer más evidentes las tendencias. Al ver las figuras, tenga en mente la naturaleza "barrosa" de las regiones exteriores de los átomos y iones.

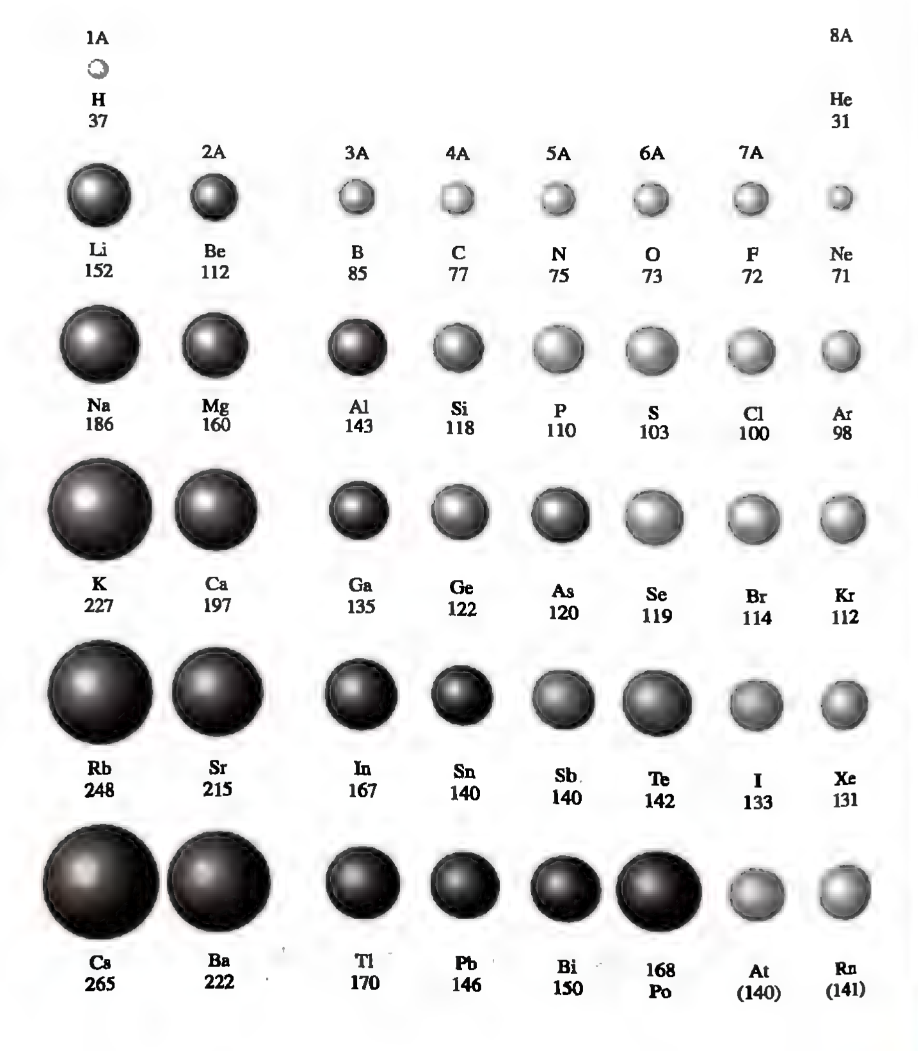


Figura 8.19 Radios atómicos de los elementos de grupos principales (en picometros, 1 pm = 10^{-12} m).

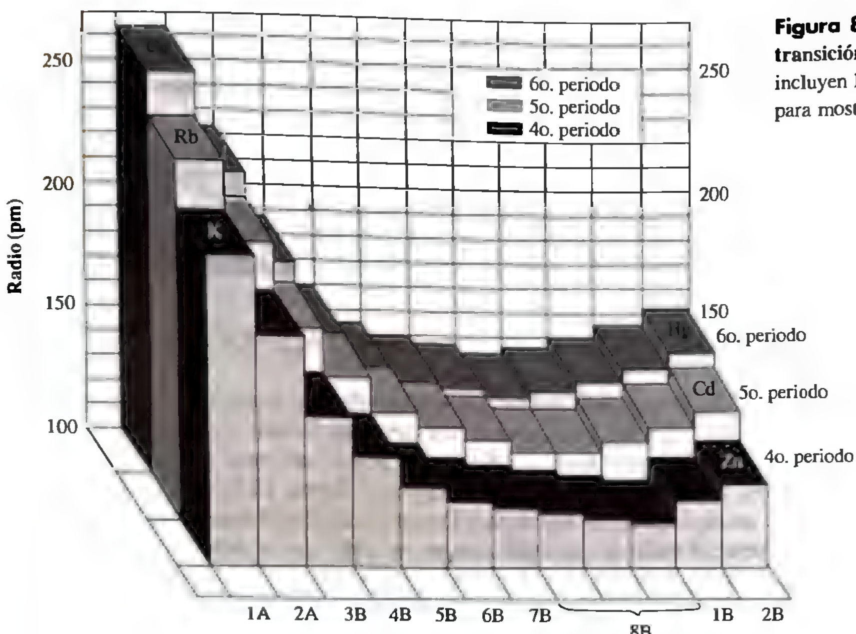


Figura 8.20 Radios atómicos de los metales de transición (en picometros, 1 pm = 10^{-12} m). Se incluyen los metales del bloque *s* del mismo periodo para mostrar las tendencias entre los periodos.

Para los elementos de grupos principales, el radio atómico aumenta al bajar por un grupo en la tabla periódica y disminuye al avanzar hacia la derecha por un periodo. Estas tendencias reflejan dos efectos importantes: (1) Al bajar por un grupo de la tabla periódica, los electrones se asignan a orbitales que están cada vez más lejos del núcleo, y el resultado es que los radios atómicos crecen. (2) Para un periodo dado, el número cuántico principal *n* de los orbitales más exteriores no cambia. Esto podría sugerir que el radio de los orbitales a los que se asignan los electrones se mantiene aproximadamente constante. Sin embargo, con la adición de cada electrón sucesivo la carga nuclear también aumenta por la adición de un protón. El resultado es que la atracción entre el núcleo y los electrones aumenta y, dado que esta atracción es un poco más fuerte que la creciente repulsión entre los electrones, el radio atómico disminuye. Observe el gran incremento en el radio atómico al pasar de cualquier átomo de gas noble al átomo del Grupo 1A que sigue, en el que al electrón interior se le asigna al siguiente nivel de energía más alto.

La tendencia periódica en el radio atómico de los metales de transición se ilustra en la figura 8.20. Puede verse que el tamaño del átomo de esos metales cambia muy poco a lo ancho de un periodo, sobre todo a partir del Grupo 5B (V, Nb o Ta), lo cual se debe a que en todos el tamaño está determinado por el radio de un orbital *ns* (n = 4, 5 o 6) ocupado por al menos un electrón. La variación en el número de electrones tiene lugar más bien en los orbitales $(n - 1)d$. A medida que aumenta el número de electrones en estos orbitales, repelen cada vez más a los electrones *ns*, lo que compensa en parte el aumento en la carga nuclear al avanzar en el periodo. Por consiguiente, los electrones *ns* sólo experimentan un aumento pequeño en la atracción nuclear, y los radios se mantienen casi constantes hasta el ligero aumento en los Grupos 1B y 2B que se debe al incremento continuo en las repulsiones electrón-electrón a medida que se llena el subnivel *d*.

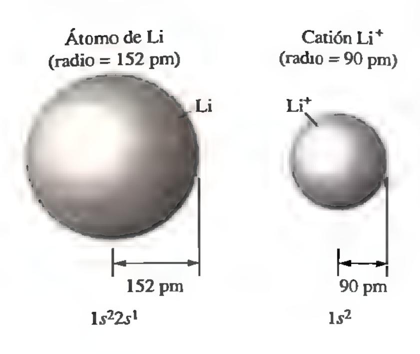
La similitud entre los radios de los metales de transición y los de sus iones tiene un efecto importante sobre su química: tienden a parecerse más en sus propiedades que otros elementos de los mismos grupos. Los radios casi idénticos de los elementos de transición del quinto y sexto periodo pueden hacer que sea muy difícil

separarlos unos de otros. Los metales Ru, Os, Rh, Ir, Pd y Pt se conocen como "metales del grupo del platino" porque se encuentran juntos en la Naturaleza. Al parecer, su radio y sus propiedades son tan parecidos que sus minerales son similares y se encuentran en las mismas zonas geológicas.

> **Ejercicio 8.18 Tamaño atómico**
>
> Acomode Al, C y Si en orden por radio atómico creciente.

8.8 TENDENCIAS PERIÓDICAS: RADIO IÓNICO

En la figura 8.21 se aprecia claramente que las tendencias periódicas del **radio iónico** son las mismas que las tendencias de los radios de átomos neutros: *los iones positivos o negativos de los elementos del mismo grupo aumentan en tamaño al bajar por el grupo*. Sin embargo, deténgase y compare la figura 8.21 con la 8.19. Cuando se elimina un electrón de un átomo para formar un catión, el tamaño se reduce considerablemente; *el radio de un catión siempre es menor que el del átomo del que proviene*. El radio de Li es de 152 pm, mientras que el de Li^+ es de sólo 90 pm. Esto es lógico, porque cuando se elimina un electrón hay menos electrones que se repelen mutuamente y el núcleo positivo los puede atraer con más fuerza; los electrones se contraen hacia el núcleo. La disminución en el tamaño de los iones es especialmente grande cuando el electrón que se eliminó estaba en un nivel de energía más alto que el electrón que ahora es el exterior. Esto sucede con el Li, en el que el "antiguo" electrón exterior estaba en un orbital 2*s*, mientras que el "nuevo" electrón exterior está en un orbital 1*s*.



La contracción también es grande cuando se eliminan dos o más electrones; para Al^{3+},

Átomo de Al (radio = 143 pm)	Catión Al^{3+} (radio = 68 pm)
$1s^22s^22p^63s^23p^1$	$1s^22s^22p^6$

También es evidente, al comparar las figuras 8.21 y 8.19, que los *aniones siempre son más grandes que los átomos de los que provienen*. Aquí el argumento es el

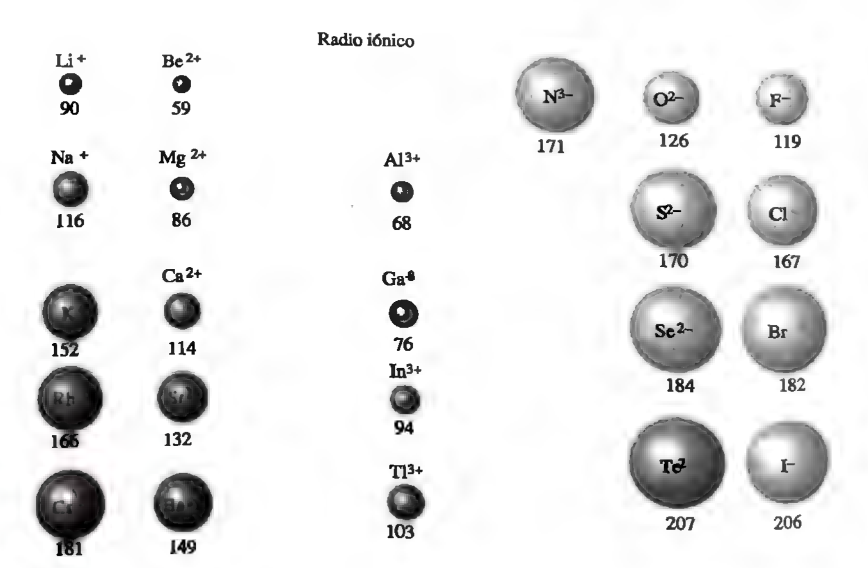
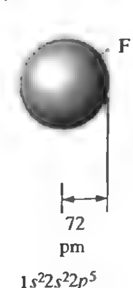


Figura 8.21 Tamaños relativos de algunos iones comunes. Los radios se dan en picometros (1 pm = 10^{-12} m).

opuesto del que se usó para explicar el radio de los iones positivos: la adición de un electrón introduce nuevas repulsiones y los niveles se expanden. El átomo de F tiene nueve protones y nueve electrones; cuando forma el anión F^-, la carga nuclear sigue siendo 9+, pero ahora hay 10 electrones en el anión. El ion F^- (119 pm) es mucho más grande que el átomo de F (72 pm) a causa del incremento en las repulsiones electrón-electrón.

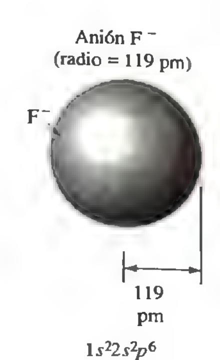
El ion óxido, O^{2-}, es isoelectrónico con F^-, es decir, ambos tienen la misma configuración electrónica (la del neón). Sin embargo, el ion óxido es mayor que el ion fluoruro porque cuenta con sólo ocho protones para atraer diez electrones, mientras que F^- tiene más protones (nueve) para atraer el mismo número de electrones. Resulta útil comparar el tamaño de los iones isoelectrónicos a lo ancho de la tabla periódica. Consideremos O^{2-}, F^- Na^+ y Mg^{2+}.

Átomo de F (radio = 72 pm)



$1s^22s^22p^5$

Anión F^- (radio = 119 pm)



$1s^22s^22p^6$

Ion	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}
Radio iónico (pm)	126	119	116	86
Número de protones	8	9	11	12
Número de electrones	10	10	10	10

Todos estos iones contienen 10 electrones. Sin embargo, el ion O^{2-} sólo tiene ocho protones en su núcleo para atraer esos electrones, mientras que F^- tiene nueve, Na^+ tiene 11 y Mg^{2+} tiene 12. A medida que aumenta la proporción protones/electrones en una serie de iones isoeléctricos, el equilibrio en la atracción electrón-protón y la repulsión electrón-electrón se desplaza en favor de la atracción, y el ion se retrae. Como se aprecia en la figura 8.21, esto es cierto para todas las series isoeléctricas de iones.

Ejercicio 8.19 Tendencias en el tamaño iónico

¿Qué tendencia se observa en el tamaño de los iones P^{3-}, S^{2-} y Cl^-? Explique brevemente por qué se da esta tendencia.

8.9 TENDENCIAS PERIÓDICAS: ENERGÍAS DE IONIZACIÓN

La **energía de ionización** de un átomo es la energía necesaria para eliminar un electrón de ese átomo en la fase gaseosa. En el caso de un átomo de sodio gaseoso, el proceso de ionización sería

$$Na(g) + \text{energía} \longrightarrow Na^+(g) + e^-$$

En todos los casos se requiere energía para eliminar un electrón, así que el proceso es endotérmico y el signo de la energía de ionización siempre es positivo. Para los elementos de los bloques *s* y *p*, *la energía de primera ionización (la energía necesaria para eliminar un electrón del átomo neutro) generalmente aumenta al avanzar por un periodo y disminuye al bajar por un grupo* (Figura 8.22 y Tabla 8.7). La disminución al bajar por un grupo refleja el radio atómico creciente —es más fácil eliminar un electrón de un átomo más grande. Asimismo, el aumento al avanzar por un periodo ocurre por la misma razón ya que el radio disminuye al avanzar por un periodo. Sin embargo, la tendencia a lo largo de un periodo dado no es continua, sobre todo en el segundo periodo. Un elemento del Grupo 3A (ns^2np^1) tiene una energía de ionización menor que los elementos del Grupo 2A precedente (ns^2). Esta diferencia indica que es más fácil eliminar el electrón solitario *np* del elemento del Grupo 3A que uno de los electrones *ns* del elemento del Grupo 2A precedente. Ocurre otra des-

TABLA 8.7 **Valores de la energía de primera ionización de los elementos (kJ/mol)**

1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8, 9, 10)			1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
H 1312																	He 2371
Li 520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
Na 496	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
K 419	Ca 599	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 652	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 757	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	Y 617	Zr 661	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 804	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
Cs 377	Ba 503	La 538	Hf 681	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 812	At 890	Rn 1037

Los datos de esta tabla se tomaron de *The Periodic Table Live!*, una base de datos computarizada que contiene información acerca de los elementos. Se puede obtener el programa para varios tipos de computadoras a través de *Journal of Chemical Education: Software*. (Véanse detalles en el prefacio.)

viación con los elementos del Grupo 6A (ns^2np^4), que tienen energía de ionización menor que los elementos del Grupo 5A que los preceden. A partir del Grupo 6A, se asignan dos electrones al mismo orbital p. Por ello, el cuarto electrón p experimenta una mayor repulsión electrónica, y esto lo hace más fácil de eliminar.

El problema de desafío conceptual PC-8.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

En los elementos de transición y de transición internos, sus energías de ionización aumentan de forma más gradual al avanzar por el periodo que en los elementos de grupos principales (Tabla 8.7). Puesto que el radio atómico de los elementos de transición cambia muy poco al avanzar por un periodo, la energía de ionización para la eliminación de un electrón ns también muestra cambios pequeños.

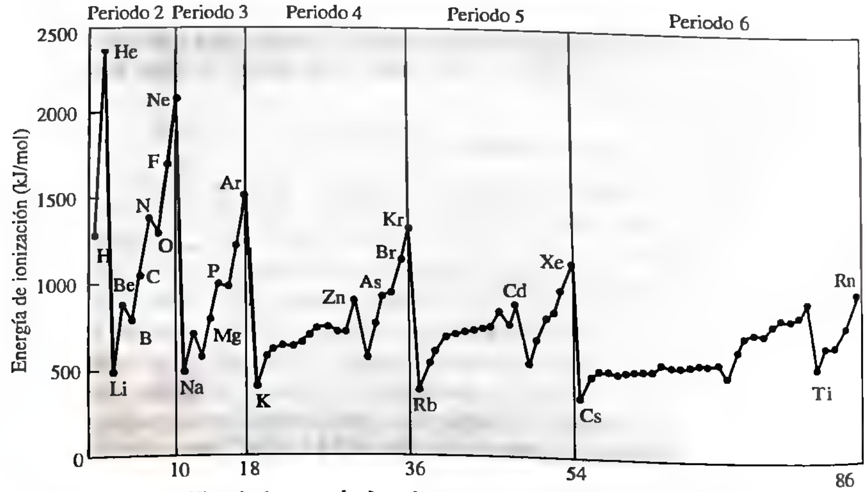


Figura 8.22 **Gráfica de la energía de primera ionización para los elementos de los primeros seis periodos, contra el número atómico.**

TABLA 8.8 Energías que se requieren para eliminar electrones sucesivos de átomos del segundo periodo

10^6 J/mol	Li $1s^22s^1$	Be $1s^22s^2$	B $1s^22s^22p^1$	C $1s^22s^22p^2$	N $1s^22s^22p^3$	O $1s^22s^22p^4$	F $1s^22s^22p^5$	Ne $1s^22s^22p^6$
EI_1	0.52	0.90	0.80	1.09	1.40	1.31	1.68	2.08
EI_2	7.30	1.76	2.43	2.35	2.86	3.39	3.37	3.95
EI_3	11.81	14.85	3.66	4.62	4.58	5.30	6.05	6.12
EI_4		21.01	25.02	6.22	7.48	7.47	8.41	9.37
EI_5			32.82	37.83	9.44	10.98	11.02	12.18
EI_6				47.28	53.27	13.33	15.16	15.24
EI_7			Electrones internos		64.37	71.33	17.87	20.00
EI_8						84.08	92.04	23.07
EI_9							106.43	115.38
EI_{10}								131.43

Nota: En cada uno de estos elementos los electrones internos son los del orbital 1*s*.

Cada átomo tiene una serie de energías de ionización, puesto que siempre es posible eliminar más de un electrón (excepto del H). Las primeras tres energías de ionización del Mg en estado gaseoso son

$$Mg(g) + \text{energía} \longrightarrow Mg^+(g) + e^- \qquad E_1I = 738 \text{ kJ/mol}$$

$$1s^22s^22p^63s^2 \qquad\qquad 1s^22s^22p^63s^1$$

$$Mg^+(g) + \text{energía} \longrightarrow Mg^{2+}(g) + e^- \qquad E_2I = 1450 \text{ kJ/mol}$$

$$1s^22s^22p^63s^1 \qquad\qquad 1s^22s^22p^6$$

$$Mg^{2+}(g) + \text{energía} \longrightarrow Mg^{3+}(g) + e^- \qquad E_3I = 7734 \text{ kJ/mol}$$

$$1s^22s^22p^6 \qquad\qquad 1s^22s^22p^5$$

Observe que cada vez se requiere más energía para eliminar el siguiente electrón, y el salto de la energía de segunda ionización (E_2I) a la tercera (E_3I) es notablemente mayor. El primer electrón que se elimina del átomo de magnesio proviene del orbital 3*s*. La energía de segunda ionización corresponde a la eliminación de un electrón 3*s* de Mg^+. Como es lógico, la energía de segunda ionización es más alta que la primera porque el electrón se está eliminando de un ion positivo, que atrae fuertemente al electrón. La energía de tercera ionización corresponde a la eliminación de un electrón 2*p* de Mg^{2+}. La enorme diferencia entre la segunda y tercera energías de ionización del Mg es una excelente prueba experimental de la existencia de niveles electrónicos en los átomos. La tabla 8.8 proporciona las energías de ionización sucesivas de los elementos del segundo periodo. La eliminación del primer electrón interno requiere mucha más energía que la eliminación de un electrón de valencia.

Ejercicio 8.20 Energías de ionización relativa

Ordene los siguientes átomos de menor a mayor energía de primera ionización: F, Al, P, Mg y Ba.

Cristales de tetrafluoruro de xenón.
(Argonne National Laboratory)

Los descubrimientos inesperados a veces se atribuyen a una casualidad afortunada, pero Louis Pasteur observó que en la ciencia "la casualidad sólo favorece a la mente preparada".

Ejercicio 8.21 Predicción de energías de ionización

¿Entre qué energías de ionización (segunda, tercera, cuarta, etc.) esperaría usted observar el mayor incremento para un átomo de fósforo?

Uso de las energías de ionización: el descubrimiento de compuestos de gases nobles

Por lo elevado de sus energías de ionización, alguna vez se pensó que el helio y los demás miembros del Grupo 8A eran totalmente inertes al ataque químico normal de agentes oxidantes, ácidos y otros reactivos. Los libros de texto describían estos elementos, todos ellos gases, como "nobles" —no reactivos. Todo eso cambió en 1962 cuando Neil Bartlett, que estudiaba las reacciones del PtF_6, observó por accidente que reaccionaba con el oxígeno para oxidarlo y formar un compuesto $[O_2^+][PtF_6^-]$. La fórmula de este compuesto indica que la molécula de oxígeno pierde un electrón para formar el ion O_2^+. Bartlett se dio cuenta de que la energía de ionización del O_2 (1175 kJ/mol) era casi igual a la del gas noble xenón (1170 kJ/mol). Él sospechó que si una molécula de oxígeno podía perder un electrón para formar O_2^+ cuando se agregaban 1175 kJ/mol, un átomo de Xe podría hacer lo mismo. Cuando Bartlett probó el experimento, el PtF_6 reaccionó rápidamente con Xe gaseoso para formar un sólido cristalino rojo al que se asignó la fórmula $[Xe^+][PtF_6^-]$. (Trabajos posteriores indicaron que la reacción a 25 °C da una mezcla de $[XeF^+][PtF_6^-]$ y PtF_5, que cuando se calientan a 60 °C se combinan para dar $[XeF^+][Pt_2F_{11}^-]$.)

¿Qué nos dice este ejemplo de química de los gases nobles acerca de las tendencias periódicas entre los elementos? La energía de ionización del Xenón es relativamente baja porque es uno de los miembros más pesados del Grupo 8A. En la tabla 8.7 se observa cómo cambian las energías de ionización en este grupo y los otros. (Observe, también, que la energía de ionización del O no es la misma que la que usó Bartlett. Él comparó la energía de ionización de la molécula de O_2.) Es un hecho afortunado que las energías de ionización de la molécula de O_2 y del átomo de Xe sean aproximadamente iguales. El descubrimiento de Bartlett hizo que se investigara más a fondo la química de los gases nobles. Tan pronto como se anunció el descubrimiento, químicos de otros laboratorios no tardaron en descubrir que el xenón podría reaccionar directamente en presencia de flúor a temperatura ambiente con luz solar para formar XeF_2.

$$Xe(g) + F_2(g) \longrightarrow XeF_2(s)$$

Este descubrimiento fue especialmente revelador para los químicos, porque les hizo percibir que aquello que durante tanto tiempo habían dado por cierto —que los gases nobles no reaccionan para formar compuestos— no era verdad. Este hecho ilustró cómo el estudio cuidadoso para conocer las propiedades periódica permite nuevos avances en nuestro conocimiento de la química.

8.10 TENDENCIAS PERIÓDICAS EN LAS PROPIEDADES DE LOS ELEMENTOS: PERIODOS 1 Y 2

Como estudiante de química, usted debe estudiar la tabla periódica como estudiaría un mapa que muestra accidentes geográficos y fronteras. Cada elemento tiene su lugar en la tabla y una relación con sus vecinos. También hay fronteras en la tabla periódica. Una mirada rápida a una tabla periódica en la que se usan colores para indicar propiedades de metales, no metales y metaloides (véase la segunda de forros) nos dice que hay más metales que no metales. La razón es que hay más átomos cuya configuración electrónica tiene sólo unos cuantos electrones de valencia (los cuales tienden a perderse, y esto es una propiedad de los metales), que átomos con muchos

electrones de valencia. No obstante, si imaginamos por un momento una tabla periódica *sin* metales de transición, ¡el número de metales y no metales sería aproximadamente el mismo! Todos los metales tienen una configuración con pocos electrones de valencia y los no metales tienen muchos más electrones de valencia. En la tabla periódica algunos elementos se parecen a otros y presentan diferencias marcadas con otros. Como hemos visto hay tendencias periódicas en el tamaño de los átomos, en el tamaño de los iones y en la energía de ionización.

Podemos aprender a entender y apreciar estas similitudes y diferencias en las propiedades estudiando las posiciones de los elementos en la tabla periódica, pues reflejan el número de electrones de valencia en sus átomos. Recuerde que en los elementos de los grupos principales el número de electrones de valencia es igual al número de grupo del elemento en la tabla periódica. Estos electrones de valencia afectan la forma en que los átomos de un elemento interactúan entre sí (sus propiedades físicas) y con átomos de otros elementos (propiedades químicas).

El papel de los electrones en la formación de los compuestos químicos se estudia en los capítulos 9 y 10.

Como resultado directo del número de electrones de valencia y del tamaño de sus átomos, los metales tienen energía de ionización baja y los no metales tienen energía de ionización alta. Esto ayuda a explicar la formación normal de iones positivos por los metales y iones negativos por los no metales. Puesto que la energía de ionización disminuye al bajar por un grupo y generalmente aumenta al avanzar por un periodo, los elementos que están cerca de la esquina inferior izquierda de la tabla periódica son los metales más activos, lo que significa que reaccionan fácilmente con muchos elementos perdiendo electrones. Por lo mismo, los elementos que están en la parte superior derecha de la tabla periódica son los no metales más activos: reaccionan fácilmente ganando electrones. Algunos elementos de los grupos principales que están entre estos dos extremos pueden ganar o perder electrones para formar iones en compuestos iónicos o compartir electrones en compuestos moleculares.

Ya sabemos algo del extenso reino de las moléculas orgánicas (⟸ ***pág. 84***), todas las cuales contienen el elemento carbono, un no metal que forma millones de compuestos moleculares distintos. En el capítulo 15, que se ocupa de los sólidos, veremos cómo el reducido número de electrones de valencia débilmente retenidos por los átomos de los metales mantiene unidos a los átomos para formar sólidos metálicos y determinar las propiedades de los metales. También aprenderemos más acerca de los metaloides, elementos que tienen algunas propiedades de los metales y algunas de los no metales y que se ubican en la tabla periódica entre los metales a la izquierda y los no metales a la derecha.

Los elementos de los grupos principales exhiben rasgos de familia dentro de su grupo (como Li a Fr, o Be a Sr) porque todos tienen el *mismo número* de electrones de valencia. Los elementos de los grupos principales dentro de un periodo (como Li a Ne) presentan importantes diferencias en sus propiedades físicas y químicas porque tienen *números diferentes* de electrones de valencia (véase la Tabla 8.9).

Para ilustrar la forma en que las propiedades de los elementos varían entre los grupos principales al variar el número de electrones de valencia, describiremos los elementos de los primeros dos periodos en las secciones que siguen.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

TABLA 8.9 Algunas propiedades físicas y químicas de los elementos del litio al neón

Número atómico	Símbolo	Electrones de valencia	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad (g/mL)	Estado	Fórmula del óxido	Fórmula del cloruro
3	Li	$2s^1$	186	1326	0.534	Sólido	Li_2O	LiCl
4	Be	$2s^2$	1283	2970	1.848	Sólido	BeO	$BeCl_2$
5	B	$2s^22p^1$	2300	2550	2.34	Sólido	B_2O_3	BCl_3
6	C	$2s^22p^2$	3570	Sublima*	2.25	Sólido	CO, CO_2	CCl_4
7	N	$2s^22p^3$	−210	−196	0.00125 (0 °C)	Gas	N_2O, NO, NO_2†	NCl_3
8	O	$2s^22p^4$	−218	−183	0.00143 (0 °C)	Gas	—	Cl_2O
9	F	$2s^22p^5$	−220	−188	0.00181 (0 °C)	Gas	OF_2	ClF
10	Ne	$2s^22p^6$	−248	−246	0.0009 (0 °C)	Gas	Ninguna	Ninguna

*Pasa directamente de sólido a gas. Véase la explicación en la sección 15.3.
†También hay otros óxidos.

El primer periodo: hidrógeno y helio

Los átomos de hidrógeno tienen sólo un protón y un electrón, y son los más simples y pequeños de todos los átomos. Las propiedades del hidrógeno no lo colocan claramente en ningún grupo de la tabla periódica. A menudo se le muestra como parte del Grupo 1A porque forma iones 1+, aunque no en compuestos iónicos como los demás metales del Grupo 1A, sino en soluciones acuosas de ácidos (← *pág. 152*). Los átomos de hidrógeno también ganan electrones para formar iones hidruro, H^-, en un número reducido de compuestos que se forman con los metales más activos; por ejemplo, hidruro de sodio (NaH). El electrón adicional confiere al ion hidruro una configuración $1s^2$, la misma que el helio. A diferencia del átomo de helio, el ion hidruro es muy reactivo. En agua, un hidruro como NaH reacciona rápidamente para formar hidrógeno.

$$NaH(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Na^+(ac) + OH^-(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno es el elemento más abundante en el Universo, y constituye cerca del 60% de toda su masa. Podríamos decir que todos los demás elementos son impurezas en una gran cantidad de hidrógeno.

En general, los compuestos de hidrógeno son compuestos moleculares, e incluyen los hidrocarburos y el agua. Hay muy poco hidrógeno libre en la atmósfera terrestre, en parte porque es muy reactivo pero principalmente porque sus moléculas (H_2) son tan ligeras que la gravedad no puede retenerlas y se pierden. Resulta interesante que en los planetas gigantes como Saturno, Júpiter y Neptuno el hidrógeno abunda; esto se debe en parte al gigantesco campo gravitacional de esos planetas.

El helio es mucho menos abundante que el hidrógeno, pero nos es familiar en los globos y dirigibles llenos de helio. Hasta ahora no se conocen compuestos de helio. Su configuración $1s^2$ es muy estable y al parecer ningún otro átomo reacciona con un átomo de helio para alterar su configuración de alguna manera. Más aun, los átomos de helio mismos tienen poca atracción entre ellos. El helio tiene el punto de ebullición más bajo de todas las sustancias (−269 °C, 4.2 K). Esto significa que se requiere muy poca energía para hacer que los átomos de He en estado líquido se separen unos de otros para formar un gas.

En el Sol, el helio se produce por reacciones de fusión nuclear (Sección 19.7) que fusionan átomos de hidrógeno a temperaturas extremadamente altas. Este proceso es la fuente de la mayor parte de la energía producida por el Sol. El helio de la Tierra fácilmente escapa de la atracción de la gravedad, pero hay grandes depósitos atrapados en los yacimientos de gas natural, que en su mayor parte se han encontrado en Esta-

dos Unidos. La mayor parte de este helio se formó por procesos de desintegración radiactiva (Sección 19.2). Por ser tan poco abundante, el helio se considera un recurso natural no renovable. Se le emplea como atmósfera de gas inerte al soldar metales reactivos como aluminio, magnesio y titanio, que de otro modo reaccionarían con el oxígeno y el nitrógeno del aire; como refrigerante para crear temperaturas extremadamente bajas; y como gas de dilución en mezclas de respiración para buzos (Sección 14.7). El helio fue descubierto en 1868 en estudios del espectro solar durante un eclipse. Unos 20 años después se descubrió un gas inerte en muestras de roca pulverizada, y en 1895 se demostró que el espectro de este gas era idéntico al del helio solar.

Todos los dirigibles, como éste que es operado por la Good Year Corporation, se llenan con helio.

El segundo periodo: litio a neón

Después de estudiar las configuraciones electrónicas, el lector deberá reconocer que los ocho elementos del segundo periodo, del litio al neón, corresponden al llenado progresivo de los orbitales $2s$ y $2p$ con electrones. Esto da pie a una amplia gama de comportamientos químicos. De hecho, las diferencias que se observan en el segundo periodo son las más marcadas de todos los periodos. El primer elemento, el litio, pierde fácilmente su electrón de valencia para formar un ion positivo, Li^+, así que es un agente reductor (⇐ *pág. 158*) y forma compuestos iónicos con no metales. El litio es un metal gris plateado con una densidad tan baja que flota en el agua. Lo pequeño de los átomos de litio hace que el litio metálico sea inusitadamente duro para ser un metal alcalino. Al bajar por el Grupo 1A, los metales alcalinos se vuelven cada vez más blandos a medida que aumenta el tamaño atómico. Al igual que todos los metales alcalinos, el Li reacciona con agua para formar hidrógeno gaseoso y una solución básica que contiene iones OH^-.

$$2\,Li(s) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow 2\,Li^+(ac) + 2\,OH^-(ac) + H_2(g)$$

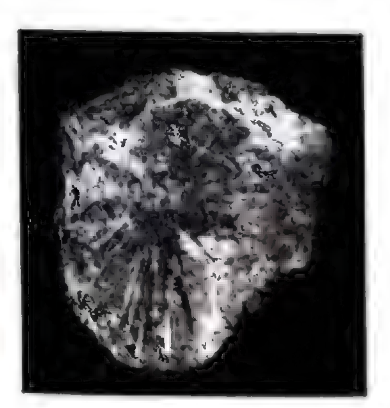
El litio tiene aplicaciones interesantes que varían desde el uso de carbonato de litio para tratar desórdenes psiquiátricos (el estado maniaco depresivo) hasta los jabones de litio y su aplicación en lubricantes de alta temperatura.

Los tres elementos que siguen (Be, B y C) van desde un metal (Be) hasta un no metal (C), pasando por un metaloide (B). Estos elementos tienen energías de ionización más altas (Tabla 8.8) y radio más pequeño (Figura 8.19) que el litio, y sus compuestos son moleculares, más que iónicos.

El berilio es un metal cuyo pequeño tamaño atómico hace que sea un sólido cristalino muy duro. En su mayor parte, el berilio se obtiene de la piedra preciosa berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$. A causa de su bajo peso atómico, el Be metálico es muy ligero y tiene unos cuantos usos exóticos como en la fabricación de piezas para reactores nucleares. El Be es transparente a los rayos X, por lo que se usa como ventana en algunos tubos de rayos X. Este metal también se usa en aleaciones con cobre y otros metales para fabricar herramientas que no producen chispas. El berilio es extremadamente tóxico; el pequeño ion Be^{2+} atrae fácilmente las regiones de las proteínas que tienen carga negativa y, al hacerlo, degrada la estructura de la proteína (Sección 11.10).

Ejercicio 8.22 Interacciones del ion Be^{2+}

Dibuje una estructura de puntos de Lewis de un átomo de nitrógeno. En las proteínas, el nitrógeno suele estar unido a otros tres átomos. Cuándo esto sucede ¿cuántos electrones del átomo de nitrógeno quedan sin usar? ¿Cómo puede interactuar un ion Be^{2+} con un átomo de nitrógeno?



Esmeralda. Una forma verde del berilo se llama esmeralda. El color verde se debe a impurezas de cromo. *(Robert De Gugliemo/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.)*

El boro es un sólido cristalino negro extremadamente duro (casi tan duro como el diamante) y resistente al ataque de ácidos y bases. En contraste con el Al, el siguiente miembro del Grupo 3A, el boro forma únicamente compuestos moleculares.

Aguamarina. Una forma azul de berilo, que contiene pequeñas cantidades de cobre, se llama aguamarina. *(C.D. Winters)*

El átomo de aluminio, más grande, forma fácilmente iones Al^{3+}. El boro forma varios hidruros, incluidos B_2H_6, B_4H_{10} y B_5H_9, pero muchos menos que los que forma el carbono. Los hidruros de boro son termodinámicamente inestables respecto a la oxidación con aire; algunos de los hidruros más ligeros se encienden espontáneamente en el aire.

El carbono existe en grandes moléculas que consisten en dos formas alotrópicas sólidas comunes: grafito y diamante. Además, en fechas recientes se ha descubierto que el carbono se da en moléculas grandes que consisten en formaciones icosaédricas de átomos de carbono unidos entre sí, con fórmulas como C_{60}. Esta estructuras se conocen como fullerenos o "buquibolas" (← *pág. 34*). El diamante es la sustancia natural más dura que se conoce, mientras que el grafito es blando y resbaloso. (Las diferencias estructurales causantes de estas propiedades se explican en la sección 15.9.)

Diamante y grafito. *(C.D. Winters)*

Los compuestos de carbono e hidrógeno —los hidrocarburos (← *pág. 84*)— comienzan con el metano, CH_4, y su tamaño varía hasta moléculas muy grandes. Ningún otro elemento forma tantos compuestos en los que cadenas de átomos del mismo tipo se unen como los de carbono lo hacen en los hidrocarburos. Todos los hidrocarburos son termodinámicamente inestables y cuando arden liberan energía calorífica para formar CO_2 y H_2O. Esto hace a los hidrocarburos útiles como combustibles (Sección 11.1). Por fortuna, los hidrocarburos son cinéticamente estables (Sección 12.1); a diferencia de los hidruros de boro, los hidrocarburos no se encienden espontáneamente en aire.

Fijación natural de nitrógeno. Las descargas eléctricas como la que se ve aquí producen suficiente calentamiento localizado como para que el nitrógeno y el oxígeno reaccionen y produzcan NO. Ésta es una de las formas de fijación natural del nitrógeno. *(Keith Kent/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.)*

El nitrógeno existe como nitrógeno molecular (N_2) en la atmósfera. El aire seco tiene un 78.09% de nitrógeno por volumen. La molécula de N_2 es relativamente inerte porque los dos átomos de nitrógeno están unidos por un enlace fuerte. No obstante, es posible hacer que el nitrógeno reaccione con diversos agentes oxidantes y reductores, y tales reacciones producen compuestos nitrogenados que son indispensables para la vida en la Tierra. La conversión de nitrógeno, de su forma molecular no reactiva a una forma reactiva, se llama **fijación de nitrógeno.** A temperaturas elevadas, como las que se alcanzan en los rayos o en un motor de combustión interna (Sección 14.2), el nitrógeno se combina con oxígeno para formar óxido nítrico, NO. También puede lograrse que el hidrógeno reaccione con el nitrógeno para formar amoniaco (NH_3) en una reacción que es indispensable para la fabricación de fertilizantes (véase la Sección 13.8). El amoniaco es un compuesto importante porque es una fuente de nitrógeno para el crecimiento de las plantas, que lo necesitan para producir proteínas, y es un subproducto del metabolismo de las proteínas en los animales. En

solución acuosa, lo pequeño del átomo de nitrógeno y sus electrones disponibles hacen que atraiga iones H^+ para formar el ion amonio, NH_4^+.

$$NH_3(ac) + H^+(ac) \longrightarrow \underset{\text{ion amonio}}{NH_4^+(ac)}$$

El nitrógeno puede ganar electrones de un metal activo para formar un ion nitruro negativo, N^{3-}. Un ejemplo de este tipo de reacciones es la formación de nitruro de litio, Li_3N.

$$6\ Li(s) + N_2(g) \longrightarrow 2\ Li_3N(s)$$

Este nitruro salino contiene iones Li^+ y N^{3-}. Cuando el Li_3N se disuelve en agua, el ion nitruro produce amoniaco por reacción con el agua.

$$N^{3-}(ac) + 3\ H_2O(\ell) \longrightarrow NH_3(ac) + 3\ OH^-(ac)$$

El nitrógeno forma también otros tipos de nitruros. Con el boro, el nitrógeno forma un nitruro covalente con fórmula BN. El nitruro de boro tiene una dureza y una estructura parecidas a las del diamante. Con algunos metales de transición el nitrógeno forma lo que se conoce como *nitruros metálicos*, en los que los átomos de nitrógeno ocupan huecos entre los átomos del metal dentro de la estructura cristalina de éste. Estos nitruros metálicos suelen ser más duros y más resistentes químicamente que el metal mismo.

Si examinamos la configuración electrónica del átomo de nitrógeno, $1s^22s^22p^3$, vemos que hay hasta cinco electrones de valencia que pueden cederse a algún agente oxidante como el oxígeno. Hay un óxido de nitrógeno para cada uno de los cinco posibles estados de oxidación. Todos los óxidos de nitrógeno son gases.

Ejercicio 8.23 Óxidos de nitrógeno

El nitrógeno forma cinco óxidos. Sus nombres y fórmulas, en ningún orden específico son óxido de dinitrógeno (óxido nitroso, N_2O), dióxido de nitrógeno (NO_2), trióxido de dinitrógeno (N_2O_3), óxido nítrico (NO) y pentóxido de dinitrógeno (N_2O_5). Acomode estos óxidos de menor a mayor estado de oxidación del átomo de nitrógeno.

El oxígeno es el agente oxidante más común en el planeta, y está dispuesto a oxidar cualquier cosa que ceda electrones. Entre los elementos, el poder oxidante del oxígeno es superado sólo por el del flúor. Cerca de la mitad de la masa de la corteza terrestre se compone de oxígeno, y moléculas de oxígeno (O_2) constituyen el 20.91% del volumen de la atmósfera. En los diversos óxidos sólidos que constituyen la corteza terrestre, los átomos de oxígeno ya han ganado electrones y existen como iones óxido estables, O^{2-}. Además, el agua que se encuentra en la corteza terrestre contiene un 88.8% de oxígeno por peso.

El flúor es por mucho el agente oxidante químico más fuerte. Existe como moléculas de F_2, que son muy reactivas. El flúor se encuentra en la Naturaleza como compuestos iónicos que contienen el ion fluoruro F^-. La fuente más común de flúor es el mineral fluorita, CaF_2. Sólo una corriente eléctrica puede proporcionar suficiente energía para hacer que el ion F^- ceda su electrón. La mayor parte del flúor se produce por electrólisis de HF disuelto en KF fundido.

$$2\ F^-(\text{en KF}) \xrightarrow{\text{electricidad}} F_2(g) + 2\ e^-$$

Cuando el flúor reacciona con un metal, éste se oxida para formar iones metálicos. El cobre, por ejemplo, se convierte en CuF_2 cuando reacciona con el flúor. En

el caso de algunos metales, como el platino, es preciso aplicar calor, pero todos los metales finalmente sucumben al poder oxidante del flúor. Los no metales reaccionan con el flúor para formar compuestos moleculares, y el estado de oxidación del átomo no metálico generalmente es el más alto posible. Una excepción a esta regla es el nitrógeno, que sólo forma NF_3.

Ejercicio 8.24 Fluoruros de elementos de los grupos principales

Use las reglas que aprendió para escribir estructuras de puntos de Lewis y determine los electrones de valencia de los elementos C, P, S, Br y Se. ¿Qué fórmula tendrían los compuestos de flúor con estos elementos si éstos se oxidaran al máximo?

Ejercicio 8.25 Fórmulas de fluoruros

Escriba una fórmula general, MF_n, para los fluoruros de cada uno de los grupos de los elementos de los grupos principales.

El último elemento del segundo periodo, el neón, tiene lleno el nivel exterior de electrones y, al igual que el helio, es muy poco reactivo. Como en el caso del helio, no se conocen compuestos estables del neón. Su energía de primera ionización es demasiado alta para que cualquier agente oxidante conocido lo haga perder uno de sus electrones de valencia, y como su nivel de valencia está lleno, tampoco puede aceptar electrones de un agente reductor. El neón es menos abundante que el helio pero sí está presente en bajas concentraciones en la atmósfera. Su uso primordial es la fabricación de anuncios "de neón" (Figura 8.6).

PROBLEMA SINÓPTICO

(a) Sin consultar el texto del capítulo, dibuje y rotule los cinco primeros niveles de energía de un átomo de hidrógeno. Luego, indique las transiciones $2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 1, 5 \rightarrow 2$ y $4 \rightarrow 3$ en un átomo de hidrógeno. Busque en la tabla 8.1 las longitudes de onda medidas y las regiones espectrales de esas transiciones. Ahora calcule las frecuencias (ν) de las transiciones. Después, calcule las energías de los fotones que se producen en esas transiciones.
(b) Los tres metales siguientes exhiben efectos fotoeléctricos cuando fotones con suficiente energía inciden en su superficie. El umbral fotoeléctrico es la longitud de onda más larga que un fotón debe tener para producir un efecto fotoeléctrico en ese metal.

	Umbral fotoeléctrico
Litio	540 nm
Potasio	550 nm
Cesio	660 nm

¿Cuáles energías de fotón de las calculadas en (a) (es decir, cuáles transiciones de átomos de hidrógeno) serían suficientes para causar un efecto fotoeléctrico en el litio, potasio y cesio?
(c) Si examinamos de cerca el espectro de líneas del átomo de hidrógeno, se observa que la transición $2 \rightarrow 1$ consiste en cuatro líneas muy juntas. Considerando que el nivel $n = 2$ consta de dos subniveles distintos, determine los orbitales que están presentes y explique cómo podrían producirse cuatro líneas espectrales.

(d) Cuando el electrón de valencia solitario de un átomo de hidrógeno se excita y sube a niveles de energía cada vez más altos, puede ocupar cualquiera de varios subniveles que nunca se ocupan en las configuraciones electrónicas de ningún elemento conocido. ¿Qué nivel de energía (valor de n) y designación de orbital (s, p, d, etc.) tiene el subnivel "nunca utilizado" más bajo en el que podría encontrarse el electrón del hidrógeno?

(e) Utilizando datos de la tabla 6.3 (⇐ *pág. 243*), calcule la longitud de onda de un fotón que tendría suficiente energía como para romper el enlace de una molécula de Cl_2.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- usar la relación entre frecuencia, longitud de onda y la velocidad de la luz para radiación electromagnética (Sección 8.1).
- explicar la relación entre la teoría cuántica de Planck y la energía que se absorbe o emite cuando los electrones de los átomos cambian de nivel energético (Sección 8.2).
- describir el modelo de Bohr para el átomo, y sus limitaciones (Sección 8.3).
- explicar el uso del modelo de mecánica de ondas del átomo para representar la energía y la ubicación probable de los electrones (Sección 8.3).
- entender las propiedades de espín de los electrones y su relación con la población de orbitales con electrones y las propiedades magnéticas de los átomos (Sección 8.4).
- describir y explicar las relaciones entre niveles, subniveles y orbitales (Sección 8.5).
- usar la tabla periódica para escribir las configuraciones electrónicas de los átomos y iones de elementos de los grupos principales y de transición (Sección 8.5).
- explicar las variaciones en los electrones de valencia, configuraciones electrónicas, formación de iones y paramagnetismo en los metales de transición (Sección 8.5).
- explicar el funcionamiento de la resonancia magnética nuclear y sus usos en análisis químico y diagnóstico médico (Sección 8.6).
- describir las tendencias en los radios atómicos, con base en las configuraciones electrónicas (Sección 8.7).
- describir las tendencias en los radios iónicos y por qué los iones son de diferente tamaño que sus átomos (Sección 8.8).
- usar configuraciones electrónicas para explicar las tendencias en las energías de ionización de los elementos (Sección 8.9).
- comentar la química de los elementos de los dos primeros periodos de la tabla periódica con base en un entendimiento de sus configuraciones electrónicas (Sección 8.10).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

configuración electrónica *(8.5)*
constante de Planck *(8.2)*
cuanto *(8.2)*
diamagnéticas *(8.5)*
efecto fotoeléctrico *(8.2)*
electrones de valencia *(8.5)*
electrones internos *(8.5)*
elementos del bloque *p* *(8.5)*
elementos del bloque *s* *(8.5)*
energía de ionización *(8.9)*
espectro *(8.1)*
espectro continuo *(8.3)*
espectro de emisión de líneas *(8.3)*
estado basal *(8.3)*
estado excitado *(8.3)*
ferromagnéticas *(8.5)*
fijación de nitrógeno *(8.10)*
fotones *(8.2)*
frecuencia *(8.1)*
funciones de onda *(8.3)*
isoelectrónicos *(8.5)*
longitud de onda *(8.1)*

nivel *(8.3)*
notación de gas noble *(8.5)*
número cuántico principal *(8.3)*
orbitales *(8.3)*
paramagnéticas *(8.5)*
principio de exclusión de Pauli *(8.4)*
principio de incertidumbre *(8.3)*
radiación electromagnética *(8.1)*
radio atómico *(8.7)*
radio iónico *(8.8)*
regla de Hund *(8.5)*
resonancia magnética nuclear (RMN) *(8.6)*
símbolo de puntos de Lewis *(8.5)*
superficie limítrofe *(8.3)*
teoría cuántica *(8.2)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-8.A. Planck dijo en 1900 que la energía de un solo fotón de radiación electromagnética era directamente proporcional a la frecuencia de la radiación ($E = h\nu$). La constante, h, se conoce como constante de Planck y tiene un valor de 6.626×10^{-34} J · s. Poco después de esta afirmación de Planck, Einstein propuso su famosa ecuación ($E = mc^2$), que dice que la energía total de cualquier sistema es igual a su masa multiplicada por la velocidad de la luz al cuadrado.

Según la relación de de Broglie, ¿qué masa aparente tiene un fotón emitido por un electrón que sufre una transición del segundo nivel energético de un átomo de hidrógeno al primero? Compare la masa del fotón con la del electrón (9.109×10^{-31} kg)?

PC-8.B. Cuando D. I. Mendeleev propuso una ley periódica, alrededor de 1870, afirmó que las propiedades de los elementos son una función periódica de su peso atómico. Después de que H. G. J. Moseley midió la carga de los núcleos de los átomos, se pudo modificar la ley periódica en el sentido de que las propiedades de los elementos son una función periódica de sus números atómicos. ¿De qué otra forma podría definirse la función periódica que relaciona las propiedades de los elementos?

PC-8.C. La figura 8.9 muestra un diagrama de los estados de energía que un electrón puede ocupar en un átomo de hidrógeno. Use este diagrama para demostrar que la energía de primera ionización del hidrógeno dada en la tabla 8.7 es correcta.

Preguntas de repaso

1. ¿Qué relación hay entre la frecuencia de la radiación electromagnética y su longitud de onda?
2. ¿Qué es un fotón? ¿Cómo se calculan las energías de los fotones?
3. Una lámpara de alumbrado público que contiene sodio o mercurio produce luz cuando los átomos se excitan de alguna manera. ¿Por cuál de las razones siguientes es que se produce la luz?
   (a) Electrones que se mueven de un nivel cuántico dado a otro con n más alta
   (b) Electrones que se eliminan del átomo, con lo que se crea un catión metálico
   (c) Electrones que se mueven de un nivel cuántico dado a otro con menor n
   (d) Electrones que se mueven frenéticamente alrededor del núcleo
4. Enuncie el principio de exclusión de Pauli.
5. ¿Qué es la regla de Hund? Dé un ejemplo del uso de esta regla.
6. Explique qué significa que un electrón ocupe el orbital $3p_x$.
7. ¿Cuántos electrones pueden tener cabida en el nivel $n = 4$?
8. ¿Qué sucede con el tamaño atómico y la energía de ionización al avanzar por un periodo y bajar por un grupo?
9. ¿Por qué el radio de Li^+ es mucho menor que el de Li? ¿Por qué el radio de F^- es mucho mayor que el de F?
10. Escriba configuraciones electrónicas que muestren los dos primeros procesos de ionización del potasio. Explique por qué la energía de segunda ionización es mucho mayor que la primera.
11. Explique cómo cambia el tamaño de los átomos y por qué cambia al avanzar por un periodo de la tabla periódica.
12. ¿Qué significa el término "notación de gas noble"? Escriba una configuración electrónica empleando esta notación.
13. Escriba la configuración electrónica de los electrones de valencia de los elementos de los primeros tres periodos en los Grupos 1A a 8A.

Radiación electromagnética

14. Cuando los átomos absorben fotones, ¿qué parte del átomo (protones, electrones, neutrones) resulta afectada?
15. La radiación electromagnética consta de dos "campos" distintos. ¿Cuáles son?
16. La radiación electromagnética de alta energía consiste en ondas que tienen longitudes de onda ____________ (largas o cortas) y frecuencias ____________ (altas o bajas). Dé un ejemplo de radiación del extremo de alta energía del espectro.
17. La radiación electromagnética de baja energía consiste en ondas que tienen longitudes de onda ____________ (largas o cortas) y frecuencias ____________ (altas o bajas). Dé un ejemplo de radiación del extremo de baja energía del espectro electromagnético.

18. En la figura 8.1 se muestran las regiones del espectro electromagnético. Conteste las siguientes preguntas consultando esa figura.

(a) ¿Qué tipo de radiación tiene menos energía, el radio o la luz infrarroja?

(b) ¿Qué radiación tiene más alta frecuencia: el radio o las microondas?

19. En la figura 8.1 se muestran los colores del espectro visible y sus correspondientes longitudes de onda.

(a) ¿Qué colores de luz implican menos energía que la luz amarilla?

(b) ¿Cuál color de la luz visible tiene fotones con mayor energía: verde o violeta?

(c) ¿Cuál color de luz tiene mayor frecuencia: azul o verde?

20. Suponga que un horno de microondas opera a una frecuencia de $1.00 \times 10^{11} s^{-1}$. ¿Qué longitud de onda tiene esta radiación en metros? ¿Qué energía tiene un fotón en joules? ¿Cuánta energía tiene un mol de fotones?

21. La armada de Estados Unidos tiene un sistema para comunicarse con submarinos sumergidos. El sistema usa ondas de radio con una frecuencia de 76 s^{-1}. ¿Qué longitud de onda tiene esta radiación en metros? ¿En millas? (1 milla = 1.61 km).

22. Ordene los siguientes tipos de radiación de menor a mayor energía por fotón:

(a) Luz verde de una lámpara de mercurio

(b) Rayos X de un instrumento en un consultorio dental

(c) Microondas de un horno de microondas

(d) Una estación de música FM a 96.3 MHz

23. Ordene los siguientes tipos de radiación de menor a mayor energía por fotón:

(a) Señales de radio

(b) Radiación de un horno de microondas

(c) Rayos gamma de una reacción nuclear

(d) Luz roja de un anuncio de neón

(e) Radiación ultravioleta de una lámpara de bronceado

24. Si la luz verde tiene una longitud de onda de 495 nm, ¿qué frecuencia tiene?

25. ¿Qué tipo de radiación tiene una frecuencia de 5×10^{12} Hz? ¿Qué longitud de onda tiene?

26. ¿Qué energía tiene un fotón de luz azul con una longitud de onda de 450 nm?

27. ¿Qué tiene más energía,

(a) un fotón de radiación infrarroja o un fotón de radiación de microondas?

(b) un fotón de luz amarilla o un fotón de luz anaranjada?

28. ¿Qué tipo de radiación electromagnética puede interactuar con las moléculas en el nivel celular?

29. Cuando alguien usa una loción con filtro solar, ¿qué tipo de radiación se bloquea y cómo protege el filtro la piel de este tipo de radiación?

Espectros y el átomo de Bohr

30. ¿En qué difiere de la luz solar un espectro de emisión de líneas?

31. Se dice que un átomo que tiene sus electrones en sus niveles de energía más bajos está en un estado ____________

32. Un átomo emite energía cuando un electrón se mueve del estado ____________ al estado ____________.
La energía de la radiación emitida corresponde a la ____________ entre los dos niveles energéticos.

33. ¿Cuál transición implica la emisión de menos energía en el átomo de hidrógeno, un electrón que se mueve de $n = 4$ a $n = 3$ o un electrón que se mueve de $n = 3$ a $n = 1$? (Véase la Figura 8.9.)

34. Si un átomo de hidrógeno absorbe energía en su estado basal, el átomo se excita a un estado energético más alto. Por ejemplo, la excitación de un electrón del nivel de energía con $n = 1$ a un nivel con $n = 4$ requiere radiación con una longitud de onda de 97.3 nm. ¿Cuáles de las siguientes transiciones requerirían radiación con una *longitud de onda más larga*? (Véase la Figura 8.9.)

(a) $n = 2$ a $n = 4$ (c) $n = 1$ a $n = 5$
(b) $n = 1$ a $n = 3$ (d) $n = 3$ a $n = 5$

Mecánica cuántica

35. De memoria, dibuje la forma de la superficie limítrofe de cada uno de los siguientes orbitales atómicos: (a) $2p_z$, (b) $4s$.

36. ¿Cuántos subniveles hay en el nivel electrónico cuyo número cuántico principal es $n = 4$?

37. ¿Cuántos subniveles hay en el nivel electrónico cuyo número cuántico principal es $n = 5$?

38. Bohr visualizó los electrones del átomo como situados en órbitas definidas alrededor del núcleo, como están los planetas alrededor del Sol. Critique este modelo a la luz del modelo de mecánica de ondas.

39. La radiación no es lo único que tiene características tanto de ondas como de partículas. ¿Qué componente de la materia también se puede describir de ese modo?

40. ¿Cómo ilustró el principio de incertidumbre de Heisenberg el defecto fundamental del modelo de Bohr del átomo?

41. Las superficies limítrofes tridimensionales que describen la energía y la probabilidad de encontrar un electrón se llaman ____________.

42. ¿Qué tipos de orbitales pueden encontrarse en el nivel $n = 3$? ¿Cuántos orbitales en total hay en este nivel?

Configuración electrónica de elementos de los grupos principales

43. Escriba las configuraciones electrónicas de los átomos de Mg y Cl.

44. Escriba la configuración electrónica de los átomos de Al y S.

45. Escriba la configuración electrónica para los átomos de:

(a) Estroncio (Sr), cuyo nombre se deriva de un pueblo escocés.

(b) Estaño (Sn), un metal empleado en el mundo antiguo. Las aleaciones de estaño (soldadura, bronce y peltre) son importantes.

46. El germanio no se había descubierto cuando Mendeleev formuló sus ideas de la periodicidad química. No obstante, él

predijo su existencia, y Winkler lo encontró en 1886. Escriba la configuración electrónica del germanio.

47. Nombre un elemento del Grupo 3A. ¿Qué le dice la designación del grupo acerca de la configuración electrónica del elemento?

48. Nombre un elemento del Grupo 6A. ¿Qué le dice la designación del grupo acerca de la configuración electrónica del elemento?

49. ¿Cuáles iones de la lista siguiente es probable que se formen: K^{2+}, Cs^{+}, Al^{4+}, F^{2-} y Se^{2-}? ¿Cuáles de esos iones, si acaso, tiene una configuración de gas noble?

Electrones de valencia

50. Localice los elementos siguientes en la tabla periódica y dibuje un símbolo de puntos de Lewis que represente el número de electrones de valencia de un átomo de cada elemento. (a) F (b) In (c) Te (d) Cs

51. Localice los elementos siguientes en la tabla periódica y dibuje un símbolo de puntos de Lewis que represente el número de electrones de valencia de un átomo de cada elemento. (a) Sr (b) Br (c) Ga (d) Sb

52. Dé las configuraciones electrónicas de los siguientes iones, e indique cuáles iones son isoelectrónicos: (a) Na^{+}, (b) Al^{3+} y (c) Cl^{-}.

53. Dé las configuraciones electrónicas de los siguientes iones, e indique cuáles iones son isoelectrónicos: (a) Mg^{2+}, (b) K^{+} y (c) O^{2-}.

54. ¿Qué configuración electrónica tiene el átomo de bromo? ¿El ion bromuro?

55. ¿Qué configuración electrónica tiene un átomo de estaño? ¿Qué configuración electrónica tienen los iones estaño(II) y estaño(IV)?

Configuraciones electrónicas de elementos de transición

56. ¿Cuántos elementos hay en la cuarta fila de la tabla periódica? Explique por qué no puede haber un elemento más en esta fila.

57. Cuando los metales de transición forman iones, ¿de qué tipo de orbital son los electrones que se pierden primero? ¿Por qué?

58. Dé las configuraciones electrónicas de Mn, Mn^{2+} y Mn^{3+}. Use diagramas de cuadros de orbitales para determinar el número de electrones no apareados en cada especie.

59. Escriba la configuración electrónica del cromo: Cr, Cr^{2+} y Cr^{3+}. Use diagramas de cuadros de orbitales para determinar el número de electrones no apareados en cada especie.

60. Escriba la configuración electrónica del vanadio (V). El nombre del elemento se deriva de Vanadis, una diosa escandinava.

61. Escriba la configuración electrónica para:
(a) El circonio (Zr). Este metal es excepcionalmente resistente a la corrosión y por ello tiene aplicaciones industriales importantes. Las rocas lunares muestran un contenido de circonio sorprendentemente alto en comparación con las rocas terrestres.
(b) Rodio (Rh), que se usa en joyería y en catalizadores industriales.

62. Los lantánidos, o tierras raras, ya no son "tan raras". Todos pueden adquirirse a un precio razonable. Dé configuraciones electrónicas para los átomos de los siguientes elementos.
(a) Europio (Eu). Es la más costosa de las tierras raras; 1 g puede costar de 50 a 100 dólares.
(b) Iterbio (Yb). Es menos caro que el europio, pues cuesta sólo unos 15 dólares el gramo. Su nombre se deriva de la aldea Ytterby en Suecia, donde se encontró una fuente mineral del elemento.

Paramagnetismo y electrones no apareados

63. En la primera serie de transición (fila cuatro de la tabla periódica), ¿qué elementos predeciría que son *diamagnéticos*? ¿Cuál elemento de esta serie tiene el mayor número de electrones no apareados?

64. ¿Qué es el ferromagnetismo?

65. ¿Qué grupos de elementos de la tabla periódica son ferromagnéticos?

66. ¿En qué difiere el espín de los electrones no apareados de los materiales paramagnéticos y ferromagnéticos, en cuanto a su comportamiento en un campo magnético?

Propiedades de espín de núcleos atómicos

67. ¿Qué tipo de radiación electromagnética se usa en la resonancia magnética nuclear (RMN)?

68. En la obtención de imágenes por resonancia magnética (MRI), la intensidad de la señal emitida está relacionada con la ________ de núcleos de hidrógeno y el tiempo de relajación está relacionado con el tipo de tejido que se está examinando.

Tendencias periódicas

69. Ordene los elementos que siguen de menor a mayor tamaño: Al, B, C, K y Na. (Trate de hacerlo sin ver la figura 8.19 y luego verifique su respuesta buscando los radios atómicos necesarios.)

70. Ordene los elementos que siguen de menor a mayor tamaño: Ca, Rb, P, Ge y Sr. (Trate de hacerlo sin ver la figura 8.19 y luego verifique su respuesta buscando los radios atómicos necesarios.)

71. Seleccione el átomo o ion de cada par que tenga el radio más grande.
(a) Cl o Cl^{-}
(b) Al o N
(c) In o Sn

72. Seleccione el átomo o ion de cada par que tenga el radio más grande.
(a) Cs o Rb (b) O^{2-} u O (c) Br o As

73. Escriba configuraciones electrónicas que muestren los dos primeros pasos de ionización del sodio. Explique por qué la energía de segunda ionización es mucho mayor que la primera.

74. Ordene los átomos siguientes de menor a mayor energía de ionización: F, Al, P y Mg.

75. Ordene los átomos siguientes de menor a mayor energía de ionización: Li, K, C y N.

76. ¿Cuál de los siguientes grupos de elementos está ordenado correctamente de menor a mayor energía de ionización?
(a) C < Si < Li < Ne (c) Li < Si < C < Ne
(b) Ne < Si < C < Li (d) Ne < C < Si < Li

77. Ordene las siguientes energías de ionización (EI) de menor a mayor. Explique brevemente su respuesta.
(a) Primera EI de Be (d) Segunda EI de Na
(b) Primera EI de Li (e) Primera EI de K
(c) Segunda EI de Be

78. Prediga cuál de los siguientes elementos tiene la mayor diferencia entre la primera y la segunda energías de ionización: Si, Na, P y Mg. Explique brevemente su respuesta.

79. Compare los elementos Li, K, C y N.
(a) ¿Cuál tiene el radio atómico más grande?
(b) Ordene los elementos de menor a mayor energía de ionización.

80. Compare los elementos B, Al, C y Si.
(a) ¿Cuál tiene mayor carácter metálico?
(b) ¿Cuál tiene el radio atómico más grande?
(c) Ordene los tres elementos B, Al y C de menor a mayor energía de primera ionización.

81. Explique por qué los elementos de transición de una fila se parecen más en sus propiedades que otros elementos de los mismos grupos.

Tendencias periódicas en las propiedades de los elementos

82. ¿Cuál elemento es el más abundante en el *Universo*?

83. Explique por qué el helio tiene el punto de ebullición más bajo de todas las sustancias.

84. ¿Qué metal del segundo periodo sobresale por su toxicidad?

85. Explique por qué el boro y el aluminio son diferentes. Uno es un metaloide y el otro es un metal pero ambos están en el mismo grupo de la tabla periódica.

86. Nombre tres alótropos del carbono.

87. Escriba la ecuación para la formación del nitruro de boro.

88. Escriba las ecuaciones para la formación de fluoruros de los siguientes elementos: C, P, Al, Ca y K.

89. Cuando el magnesio arde en aire, forma tanto un óxido como un nitruro. Escriba una ecuación balanceada para la formación del nitruro.

90. La producción anual de flúor de Estados Unidos y Canadá es de 5.00×10^3 ton (1 ton = 2.00×10^3 lb), y 55% de esta cantidad se usa para fabricar UF_6. ¿Qué masa en ton de fluoruro de uranio(VI) se fabrica cada año (suponga una eficiencia del 100% en el uso de F_2)?

Preguntas generales

91. Un átomo neutro tiene dos electrones con $n = 1$, ocho electrones con $n = 2$, ocho electrones con $n = 3$ y un electrón con $n = 4$. Suponiendo que este elemento está en su estado basal, proporcione la información siguiente:
(a) Número atómico y nombre
(b) Número total de electrones *s*
(c) Número total de electrones *p*
(d) Número total de electrones *d*

92. ¿Cuántos pares de electrones de orbital *p* hay en un átomo de selenio (Se) en su estado basal?

93. Conteste las preguntas siguientes acerca de los elementos A y B, que tienen la configuración electrónica que se muestra.

$$A = [Kr]4d^{10}5s^1 \qquad B = [Ar]3d^{10}4s^24p^4$$

(a) ¿El elemento A es un metal, un no metal o un metaloide?
(b) ¿Cuál elemento tendría la energía de primera ionización más alta?
(c) ¿Cuál elemento tiene mayor radio atómico?

94. (a) Ordene los elementos siguientes de menor a mayor energía de primera ionización: F, O y S.
(b) ¿Cuál tiene la energía de primera ionización más alta, O, S o Se?

95. (a) Ordene los elementos que siguen de menor a mayor radio atómico: O, S y F.
(b) ¿Cuál tiene la energía de primera ionización más alta, P, Si, S o Se?
(c) Ordene las especies que siguen en orden de menor a mayor radio: Ne, O^{2-}, N^{3-} y F^-.
(d) Ordene los elementos que siguen de menor a mayor energía de primera ionización: Cs, Sr, Ba.

96. Nombre el elemento que corresponde a cada una de las características siguientes:
(a) El elemento cuyos átomos tienen la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^4$
(b) El metal alcalinotérreo que tiene el mayor radio atómico
(c) El elemento del grupo 5A cuyos átomos tienen la energía de ionización más alta
(d) El elemento cuyo ion 2+ tiene la configuración $[Kr]4d^6$
(e) El elemento cuyos átomos tienen la configuración electrónica $[Ar]3d^{10}4s^1$

97. Las energías de ionización para la eliminación del primer electrón de átomos de Si, P, S y Cl se dan en la tabla que sigue. Racionalice brevemente esta tendencia.

Elemento	Energía de primera ionización (kJ/mol)
Si	780
P	1060
S	1005
Cl	1255

98. Conteste las preguntas que siguen acerca de los elementos cuyas configuraciones electrónicas se muestran.

$$A = [Ar]3d^84s^2 \qquad B = [Ar]3d^{10}4s^24p^5$$

(a) ¿El elemento A es un metal, un no metal o un metaloide?
(b) ¿El elemento B es un metal, un no metal o un metaloide?
(c) ¿De cuál elemento esperaría que sus átomos tuvieran la energía de primera ionización más alta?
(d) ¿Cuál elemento tiene los átomos más pequeños?

99. Ordene los siguientes elementos y iones de mayor a menor tamaño Ar, K^+, Cl^-, S^{2-} y Ca^{2+}.

100. ¿Cuál de los siguientes iones son poco probables, y por qué: Cs^+, In^{4+}, Fe^{6+}, Te^{2-}, Sn^{5+} e I^-?

101. Ordene las siguientes especies de menor a mayor energía de primera ionización: Zn, Ca, Ca^{2+} y Cl^-. Explique brevemente su respuesta.

102. La producción mundial de carburo de silicio, SiC, un abrasivo muy utilizado, es de varios cientos de miles de toneladas al año. Para producir 100.000 toneladas del carburo, ¿qué masa en toneladas de arena de sílice, SiO_2, habrá que usar si el 70% de la arena se convierte en SiC?

103. Suponga que se acaba de descubrir un nuevo elemento, el extraterrestrio, cuyo símbolo tentativo es Et. Su número atómico es 113.
(a) Escriba la configuración electrónica del elemento.
(b) Mencione otro elemento que esperaría encontrar en el mismo grupo que Et.
(c) Dé las fórmulas de los compuestos de Et con O y Cl.

104. Cuando el dióxido de azufre reacciona con cloro, los productos son cloruro de tionilo ($SOCl_2$) y monóxido de dicloro (Cl_2O).

$$SO_2(g) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SOCl_2(g) + OCl_2(g)$$

(a) ¿En qué periodo de la tabla periódica se encuentra S?
(b) Dé la configuración electrónica completa del S. *No* use la notación de gas noble.
(c) ¿Cuál átomo de los que intervienen en esta reacción (O, S o Cl) deberá tener la energía de primera ionización más baja? ¿El radio más pequeño?
(d) Si quiere formar 676 g de $SOCl_2$, ¿qué masa en gramos de Cl_2 se requiere?
(e) Si usa 10.0 g de SO_2 y 20.0 g de Cl_2, ¿qué rendimiento teórico de $SOCl_2$ obtendrá?

Aplicación de conceptos

105. Escriba la configuración electrónica del producto de la primera ionización del halógeno más pequeño.

106. Escriba la configuración electrónica del producto de la segunda ionización más grande del tercer metal alcalinotérreo.

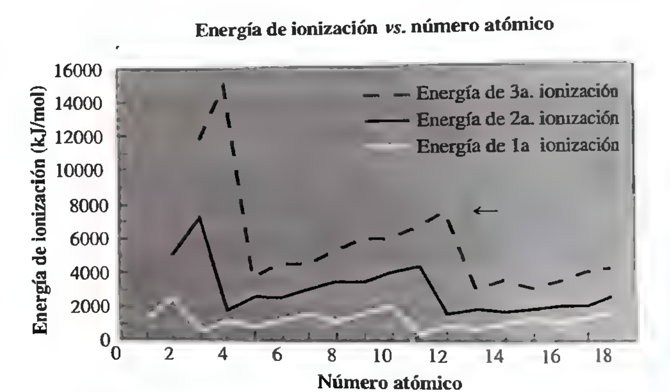
107. ¿Qué compuesto es el más probable que se forme entre el cloro y el elemento X, si éste tiene la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^1$?

108. ¿Qué compuesto es el más probable que se forme entre el potasio y el elemento X, si éste tiene la configuración electrónica $1s^22s^22p^63s^23p^4$?

109. Utilizando la información de la tabla 8.2, escriba la configuración electrónica del elemento no descubierto cuyo número atómico es 164. ¿Dónde se ubicaría este elemento en la tabla periódica?

110. Tenemos los radios atómicos 110 pm, 118 pm, 120 pm, 122 pm y 135 pm, pero no sabemos a qué elementos (As, Ga, Ge, P y Si) corresponden estos valores. ¿Cuál deberá ser el valor para Ge?

111. Las preguntas que siguen se refieren a la gráfica que se muestra después.
(a) Con base en los datos gráficos, las energías de ionización ________ (disminuyen, aumentan) de izquierda a derecha y ________ (disminuyen, aumentan) de arriba hacia abajo en la tabla periódica.
(b) ¿Qué elemento tiene la energía de primera ionización más alta?
(c) ¿En qué números atómicos tendría picos una curva de la energía de cuarta ionización contra número atómico para los elementos 1 al 18?
(d) ¿Por qué el helio no tiene energía de tercera ionización?
(e) ¿A qué se debe que la energía de segunda ionización del litio sea tan grande?
(f) Encuentre la flecha que apunta a la curva de energía de tercera ionización. ¿Qué símbolo tiene la partícula que corresponde al punto de este dato?



CAPÍTULO

9

Enlaces covalentes

La aspirina es el más utilizado de los analgésicos que se venden sin receta médica; en Estados Unidos se consumen más de 30,000 millones de tabletas de aspirina cada año. El ácido salicílico es un analgésico cuyas moléculas contienen átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno ($C_7H_6O_3$). Al modificar la estructura del ácido salicílico, los químicos crearon la aspirina (ácido acetilsalicílico) que tiene menos efectos secundarios dañinos que el ácido salicílico. • ¿Qué modificaciones se hicieron a la estructura del ácido salicílico para convertirlo en ácido acetilsalicílico? El problema sinóptico presenta los enlaces del ácido salicílico y las modificaciones hechas a su estructura molecular para crear la aspirina. *(C. D. Winters)*

Los átomos casi nunca se encuentran sin combinar en la Naturaleza. La mayor parte de los elementos no metálicos consiste en moléculas (Cl_2, N_2, P_4, S_8), y en un metal sólido cada átomo está rodeado muy apretadamente por ocho o doce átomos vecinos. Sólo los gases nobles consisten en átomos individuales. ¿Qué hace que los átomos se reúnan? Los electrones de valencia son el adhesivo, pero ¿cómo? En los compuestos iónicos, la ganancia o pérdida de uno o más electrones de valencia produce iones cuyas cargas opuestas mantienen juntos los iones en una red cristalina. Sin embargo, muchos compuestos no conducen la electricidad en estado líquido y al parecer no consisten en iones. Ejemplos de ello son el monóxido de carbono (CO), el agua (H_2O), el metano (CH_4), el dióxido de azufre (SO_2) y los millones de compuestos orgánicos.

¿Qué mantiene unidos a los átomos en estos compuestos moleculares? G. N. Lewis sugirió que los enlaces de las moléculas consisten en uno o más pares de electrones compartidos entre los átomos enlazados. La atracción de los núcleos, con carga positiva, por los electrones que están entre ellos los reúne. Esta sencilla idea puede explicar los enlaces de todos los compuestos moleculares, y nos permite correlacionar sus estructuras con sus propiedades físicas y químicas. En este capítulo describiremos el uso del modelo de Lewis para explicar los enlaces que se encuentran en diversos tipos de moléculas que van desde sencillos gases de molécula diatómica hasta compuestos de coordinación.

9.1 ENLACES COVALENTES

El hidrógeno gaseoso (H_2) tiene la masa molar más pequeña de cualquier elemento, y el hidruro de litio (LiH) tiene la masa molar más pequeña de cualquier compuesto. Tanto el H como el Li están en el Grupo 1A de la tabla periódica, y los átomos de ambos elementos tienen un electrón de valencia. Sin embargo, el H_2 es un gas a temperatura ambiente, es prácticamente insoluble en agua, es un aislante eléctrico y arde fácilmente en el aire. El hidruro de litio es un sólido, reacciona con agua para formar H_2, cuando está fundido conduce la electricidad y arde en forma espontánea cuando se le expone al aire húmedo a altas temperaturas. ¿Por qué son tan diferentes las propiedades de dos sustancias que, en una escala atómica, podrían parecer similares?

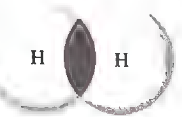
Un átomo de litio puede perder un electrón de valencia (el electrón 2*s*) con relativa facilidad para formar Li^+, que tiene la configuración electrónica del helio, el gas noble más cercano. Un átomo de hidrógeno sólo tiene un electrón, y ese electrón está en el nivel más interno, muy cercano al núcleo. A causa del tamaño tan pequeño del primer nivel, los electrones que están en él se sujetan firmemente y el H tiene una energía de ionización mucho más alta que el Li (⇐ ***pág. 337***). Por otra parte, un átomo de H puede ganar un electrón para formar H^-, que también tiene la configuración electrónica de gas noble del He. Por tanto, el hidruro de litio consiste en cationes Li^+ y aniones H^-, y ambos tienen la misma configuración electrónica que un átomo de He. El hidruro de litio tiene propiedades características de un compuesto iónico: es un sólido cristalino a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión elevado.

El hidrógeno gaseoso, en cambio, no tiene ninguna de las propiedades de un compuesto iónico; consiste en moléculas de H_2. Cada molécula de H_2 se mantiene unida por un **enlace covalente:** una fuerza de atracción entre dos átomos que es el resultado de compartir uno o más pares de electrones. *Los átomos de los compuestos moleculares están conectados por enlaces covalentes.*

G. N. Lewis sugirió que cuando se forman enlaces químicos los electrones de valencia se reacomodan para dar configuración electrónica de gas noble. Supuso que los átomos de los gases nobles tienen un nivel exterior totalmente lleno, lo cual consideró una configuración estable dada la falta de reactividad de los gases nobles. Su idea puede aplicarse a los compuestos moleculares tanto como a los iónicos. Lewis propuso que cuando dos átomos comparten un par de electrones, ese par ocupa el mismo nivel que los electrones de valencia de cada átomo y contribuye a una configuración de

gas noble en *cada* átomo. Además, propuso que si contamos los electrones de valencia de un átomo podemos predecir cuántos enlaces puede formar ese átomo. *El número de enlaces es el número de electrones que es preciso compartir para alcanzar una configuración de gas noble.*

Pero, ¿por qué el hecho de compartir electrones crea una fuerza de atracción entre los átomos? Consideremos la formación de la molécula estable más sencilla, H_2. Si los dos átomos de hidrógeno están muy separados, hay poca o ninguna interacción entre ellos. En cambio, cuando los dos átomos se acercan lo suficiente, sus nubes de electrones 1*s* se traslapan (penetran una en la otra).



Esto permite al electrón de cada átomo ser atraído por el núcleo del otro átomo, lo que reduce la energía potencial y causa una atracción neta entre los dos átomos. Si un par de electrones se *comparte* entre dos núcleos atómicos, como en la molécula de H_2, los electrones atraen a los núcleos para reunirlos. Cuando dos átomos comparten un par de electrones, esos electrones tienen mayor probabilidad de estar en la ***región de enlace***, la región entre los núcleos, que fuera de ella. Datos experimentales y cálculos indican que una molécula de H_2 alcanza su estabilidad máxima (tiene la energía potencial más baja) cuando la distancia entre los núcleos es de 74 pm (0.074 nm). En este punto las fuerzas electrostáticas de atracción y repulsión se equilibran. Si los núcleos se acercan a más de 74 pm, su repulsión mutua es lo suficientemente grande como para contrarrestar la atracción entre los electrones y los núcleos. Cuando los núcleos de H están a 74 pm uno del otro, se requieren 436 kJ de energía para separar átomos de H de un mol de H_2 gaseoso para dar átomos de H aislados (Figura 9.1). Ésta es la energía de enlace del H_2 ***(← pág. 243, Tabla 6.3).***

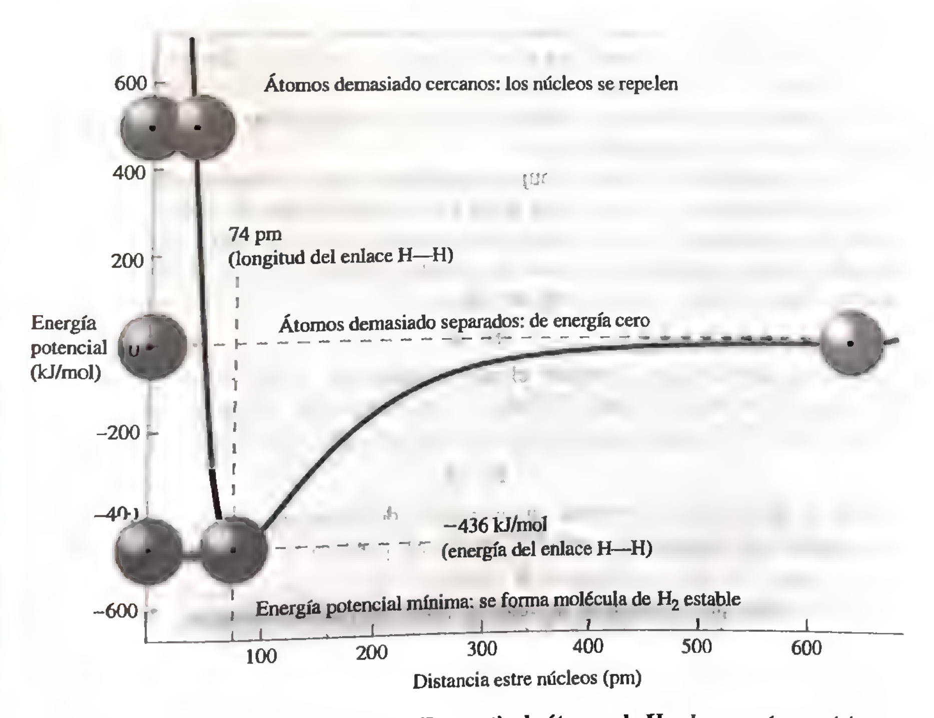


Figura 9.1 Formación de enlaces H—H a partir de átomos de H. La energía es mínima a una distancia de 74 pm, pues las atracciones y repulsiones electrostáticas están en equilibrio.

Retrato de un científico • *Gilbert Newton Lewis (1875–1946)*

En un artículo incluido en la publicación de la *American Chemical Society* en 1916, Gilbert N. Lewis al presentar la teoría del enlace químico de par de electrones compartido, revolucionó la química. Para honrar esa contribución, a veces llamamos estructuras de Lewis a las estructuras de electrón punto. Lewis también aportó importantes ideas a otros campos como la termodinámica, estudios con isótopos y la interacción de la luz con las sustancias. De particular interés en el presente texto es la extensión de su teoría de los enlaces a una teoría generalizada de los ácidos y las bases (Sección 17.12).

G. N. Lewis nació en Massachusetts pero se crió en Nebraska. Después de obtener sus grados de licenciatura y doctorado en la Harvard University, inició su carrera académica. En 1912 Lewis fue nombrado director del departamento de química de la University of California, Berkeley, donde permaneció el resto de su vida. Lewis pensaba que un departamento de química debía enseñar y también fomentar la química fundamental. No sólo fue un investigador productivo sino también un maestro que influyó profundamente en los estudiantes. Entre sus ideas se cuenta el uso de grandes conjuntos de problemas en la enseñanza, sistema que está en boga actualmente.

G. N. Lewis *(University of Cincinnati)*

9.2 ENLACES COVALENTES SENCILLOS Y ESTRUCTURAS DE LEWIS

Las estructuras de Lewis indican sólo los electrones de valencia.

El problema de desafío conceptual PC-9.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Cuando dos átomos comparten un par de electrones de valencia, se forma un **enlace covalente sencillo.** Como ejemplos típicos podemos citar los enlaces de moléculas diatómicas como H_2, F_2 y Cl_2. Una **estructura de Lewis** de una molécula muestra todos los electrones de valencia como puntos. Los núcleos atómicos y todos los electrones no de valencia se denominan centros atómicos y quedan incluidos en la representación con el símbolo de los elementos. En una estructura de Lewis, los electrones se clasifican como **electrones de enlace** (electrones compartidos) y **electrones no de enlace** (electrones no compartidos).

Las estructuras de Lewis se dibujan comenzando con los símbolos de puntos de Lewis para los átomos *(⇐ pág. 326, Tabla 8.5)* y acomodando los electrones de valencia hasta que cada átomo de la molécula tiene una configuración de gas noble. Por ejemplo, la estructura de Lewis para el H_2 muestra los dos electrones de valencia (dos puntos) entre dos núcleos de hidrógeno (dos H).

$$H:H$$

Cada átomo de hidrógeno comparte el par de electrones, y con ello logra la misma configuración de dos electrones del helio, el gas noble más simple. Los dos electrones de enlace a menudo se representan con una línea en lugar de un par de puntos.

$$H—H$$

Cuando se dibuja de esta manera, una estructura de Lewis es similar a las fórmulas estructurales que usamos en capítulos anteriores, pero en la estructura de Lewis se muestran también los electrones no de enlace.

Alcanzar una configuración de gas noble equivale a obedecer la regla del octeto, porque todos los gases nobles con excepción del helio tienen ocho electrones de valencia.

Los átomos que tienen más de dos electrones de valencia alcanzan una configuración de gas noble compartiendo ocho electrones de valencia. Esto se conoce como **regla del octeto:** *para formar enlaces, los elementos de los grupos principales ganan, pierden o comparten electrones a modo de lograr una configuración electrónica estable caracterizada por un octeto (ocho electrones de valencia).* Para obtener la estructura de Lewis del F_2, por ejemplo, comenzamos con el símbolo de puntos de

Lewis para el átomo de flúor. El flúor está en el Grupo 7A y tiene siete electrones de valencia, así que hay siete puntos. Esto es uno menos que un octeto. Si cada átomo de flúor contribuye con un electrón para compartirlo con el otro átomo de F y así formar un enlace covalente, cada átomo de F puede tener un octeto. *Los electrones compartidos cuentan para cada átomo que interviene en el enlace.*

Los elementos de grupos principales son los pertenecientes a los grupos rotulados con "A" en la tabla periódica (segunda de forros del libro).

$$2\,:\ddot{\underset{..}{F}}\cdot \longrightarrow\ :\ddot{\underset{..}{F}}:\ddot{\underset{..}{F}}: \quad \text{o} \quad :\ddot{\underset{..}{F}}—\ddot{\underset{..}{F}}:$$

El par de electrones compartido entre los dos átomos de F es un par de enlace. Los otros seis pares de electrones (tres pares en cada átomo de flúor) son pares no enlazantes, también llamados **pares solitarios.** Al escribir estructuras de Lewis, los pares de electrones de enlace normalmente se indican con líneas que conectan a los átomos que unen, y los pares solitarios por lo regular se representan con puntos.

Mediciones magnéticas (← **pág. 318**) apoyan el concepto de que cada electrón de un par (sea o no de enlace) tiene espín opuesto al del otro electrón.

Usaremos el término "pares solitarios" para referirnos a los pares de electrones no enlazantes.

¿Y qué sucede con las estructuras de Lewis de moléculas como H_2O o NH_3? El oxígeno (Grupo 6A) tiene seis electrones de valencia y debe compartir dos electrones para satisfacer la regla del octeto. Esto puede lograrse formando enlaces covalentes con dos átomos de hidrógeno.

$$2\,H\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{O}}\cdot \longrightarrow H:\ddot{\underset{..}{O}}:H \quad \text{o} \quad H—\ddot{\underset{..}{O}}—H$$

El nitrógeno (Grupo 5A) del NH_3 debe compartir tres electrones para alcanzar una configuración de gas noble, y esto puede hacerlo formando enlaces covalentes con tres átomos de hidrógeno.

$$3\,H\cdot + \cdot\ddot{\underset{\cdot}{N}}\cdot \longrightarrow H:\ddot{\underset{\underset{H}{..}}{N}}:H \quad \text{o} \quad H—\ddot{\underset{\underset{H}{|}}{N}}—H$$

Con base en las estructuras de Lewis de F_2, H_2O y NH_3, podemos hacer una generalización importante: *el número de electrones que un átomo de un elemento de grupo principal debe compartir para lograr un octeto es igual a 8 menos su número de grupo A.* El nitrógeno, por ejemplo, que está en el Grupo 5A, necesita compartir tres electrones para completar un octeto.

Número de grupo	**Número de electrones para completar un octeto**	**Ejemplo**
4A	4	C en CH_4
5A	3	N en NF_3
6A	2	O en H_2O
7A	1	F en HF

Cómo escribir estructuras de Lewis

Suponga que quiere escribir la estructura de Lewis de una molécula o de un ion poliatómico. Hay pautas que ayudan a escribir la estructura de Lewis correcta; las ilustraremos escribiendo la estructura de Lewis del PCl_3.

El tricloruro de fósforo (PCl_3) es un líquido incoloro que produce vapores al reaccionar con el agua del aire húmedo.

Pautas para escribir estructuras de Lewis

1. ***Cuente el número total de electrones de valencia de la molécula o del ion poliatómico.*** El número de grupo A en la tabla periódica indica el número de electrones de valencia de cada átomo. En el caso de una molécula neutra, sume los números de electrones de valencia de los átomos de la molécula. En el caso de un ion negativo, añada a esa suma un número de electrones igual a la carga del ion. En el caso de un ion positivo, reste el número de electrones igual a la carga. Por ejemplo, sume un electrón para OH^-; reste un electrón para NH_4^+.

Aunque se escribe primero el H en las fórmulas del H_2O y del H_2O_2, por ejemplo, no es el átomo central. H sólo forma un enlace y nunca es el átomo central en una molécula o ion.

Dado que el PCl_3 es una molécula neutra, su número de electrones de valencia es de 5 para el P (está en el Grupo 5A) y de 7 para cada Cl (el cloro está en el Grupo 7A): número total de electrones de valencia $= 5 + (3 \times 7) + 26$.

2. ***Use los símbolos de los átomos para dibujar un esqueleto de estructura con un par de electrones compartido entre el átomo (o átomos) central(es) y cada átomo terminal.*** Un esqueleto de estructura indica la unión de los átomos terminales a un átomo central. Por lo regular el átomo central es el que tiene el subíndice más bajo en la fórmula molecular y el que puede formar el mayor número de enlaces. En el PCl_3 el átomo central es el fósforo, y dibujamos un esqueleto de estructura con el P como átomo central y los átomos de cloro (los átomos terminales) dispuestos a su alrededor, con un par de electrones de enlace entre el átomo de P central y cada átomo de Cl terminal. Los tres pares de enlace dan cuenta de seis del total de 26 electrones de valencia.

```
Cl—P—Cl
   |
   Cl
```

3. ***Comenzando con los átomos terminales, coloque pares solitarios de electrones alrededor de cada átomo (excepto H) hasta satisfacer la regla del octeto.*** La colocación de pares solitarios en los tres átomos de Cl según esta pauta da cuenta de 18 de los 20 electrones de valencia restantes, lo que deja dos electrones para un par solitario en el átomo de P. Recuerde que los electrones compartidos se cuentan como "pertenecientes" a *cada uno* de los átomos enlazados por el par compartido; cada enlace P—Cl tiene dos electrones compartidos que "cuentan" para el fósforo y también cuentan para el cloro.

```
 ..  ..  ..          ..  ..  ..
:Cl: P :Cl:    o    :Cl—P—Cl:
 ..  ..  ..          ..  |  ..
   :Cl:                 :Cl:
    ..                   ..
```

Para verificar la estructura, compruebe que el número total de puntos, o de puntos + (líneas × 2), sea igual al número total de electrones de valencia. El recuento de puntos y líneas en la estructura de Lewis de la derecha da 26, lo que da cuenta de todos los electrones de valencia. Ésta es la estructura de Lewis correcta para el PCl_3.

Los dos pasos que siguen valen cuando los pasos 1 a 3 dan una estructura que no usa todos los electrones de valencia o no confiere un octeto de electrones a cada átomo que debiera tener un octeto.

4. ***Coloque cualesquiera electrones que sobren en el átomo central, aunque esto confiera al átomo central más de un octeto.*** Si el átomo central es del tercer periodo en adelante, podrá dar cabida a más de un octeto de electrones. La razón de esto se explica en la sección 9.3.
5. ***Si el número de electrones que rodean al átomo central es menor que ocho, convierta uno o más de los pares solitarios en pares de enlace.*** Algunos átomos pueden compartir más de un par de electrones con el mismo átomo enlazado. El resultado es un enlace covalente doble (dos pares compartidos) o un enlace covalente triple (tres pares compartidos) los dobles y triples enlaces se denominan enlaces múltiples (Sección 9.3). En las moléculas en las que no hay suficientes electrones para completar todos los octetos, utilice uno o más pares de electrones solitarios de los átomos terminales para formar dobles o triples enlaces hasta que el átomo central y todos los átomos terminales tengan octetos. Estas dos últimas pautas no son aplicables al PCl_3, pero se ilustrarán en la sección que sigue.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.1 Estructuras de Lewis

Escriba las estructuras de Lewis de (a) monóxido de dicloro, Cl_2O; (b) peróxido de hidrógeno, H_2O_2; (c) ion hidróxido, OH^-; y (d) ion perclorato, ClO_4^-.

Respuesta

(a) $:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{Cl}}:$ (b) $H-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-H$ (c) $\left[:\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-H\right]^-$ (d) $\left[\begin{array}{c} :\overset{\cdot\cdot}{O}: \\ | \\ :\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}-Cl-\underset{\cdot\cdot}{\overset{\cdot\cdot}{O}}: \\ | \\ :\underset{\cdot\cdot}{O}: \end{array}\right]^-$

Explicación

(a) El número total de electrones de valencia es 20: 14 de los dos átomos de Cl y 6 del átomo de O. El átomo central es el O y el esqueleto de estructura es

$$Cl-O-Cl$$

Si colocamos tres pares solitarios en cada Cl y dos pares solitarios en el O ocuparemos todos los electrones y satisfaremos la regla del octeto para todos los átomos.

(b) Los átomos del H_2O_2 son H, que nunca puede formar más de un enlace, y O, que puede formar dos enlaces, lo que implica que los dos átomos de O deben estar enlazados entre sí. El número total de electrones de valencia es de 14: dos de los dos átomos de H y 12 de los dos átomos de O. El esqueleto de estructura debe ser H—O—O—H, que usa seis electrones. Si colocamos dos pares solitarios en cada átomo de O satisfaremos la regla del octeto y ocuparemos todos los electrones de valencia.

(c) Hay ocho electrones de valencia en el ion OH^-: uno del H, seis del O y uno por la carga 1−. Puesto que el hidrógeno sólo puede formar un enlace, hay un par de electrones compartido entre O y H, además de tres pares solitarios en el O, que completan el octeto.

(d) En los iones poliatómicos que contienen oxígeno, como ClO_4^-, el átomo que no es oxígeno es el átomo central. Los 32 electrones de valencia se distribuyen como cuatro pares de enlace entre el átomo de cloro central y cada oxígeno, y tres pares solitarios alrededor de cada oxígeno.

Práctica de resolución de problemas 9.1

Escriba las estructuras de Lewis de (a) NF_3; (b) N_2H_4 y (c) SO_4^{2-}.

Aunque las estructuras de Lewis son útiles para predecir el número de enlaces covalentes que forma un átomo, no son una representación exacta de dónde están ubicados los electrones en una molécula. Los electrones de enlace no permanecen en posiciones fijas entre los núcleos, como podría deducir de la fórmula de puntos de Lewis. En vez de ello, la mecánica cuántica nos dice que hay una probabilidad elevada de encontrar los electrones de enlace entre los núcleos, pero también podrían encontrarse en otros sitios. Además, las estructuras de Lewis no pretenden representar la forma de las moléculas. El ángulo entre los dos enlaces O—H de una molécula de agua no es de 180°, como parece implicar la estructura de Lewis anterior. No obstante, podemos usar estructuras de Lewis para predecir la geometría con base en las repulsiones entre los pares de electrones del nivel de valencia (Sección 10.1).

Enlaces sencillos en hidrocarburos

El carbono es único entre los elementos por la capacidad que tienen sus átomos de formar enlaces fuertes entre sí y también con átomos de hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, azufre y los halógenos. La fuerza del enlace carbono-carbono permite la formación de largas cadenas:

$$-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-\underset{|}{\overset{|}{C}}-$$

Dado que cada átomo de carbono puede formar cuatro enlaces covalentes, tales cadenas contienen numerosos sitios en los que pueden enlazarse otros átomos (incluidos más átomos de carbono), lo que da pie a una gran variedad de compuestos de carbono.

Repase la explicación de los alcanos en la sección 3.3. Vea en la tabla 3.3 (pág. 85) una lista de alcanos selectos.

Los hidrocarburos contienen únicamente átomos de carbono y de hidrógeno (pág. 84). Los **alcanos,** que sólo contienen enlaces covalentes sencillos C—C y C—H, también se conocen como **hidrocarburos saturados** porque cada carbono está enlazado con el número máximo de átomos de hidrógeno. La fórmula general de los alcanos es C_nH_{2n+2}, donde n = 2, 3, 4, etcétera.

Los átomos de carbono de los alcanos que tienen cuatro o más átomos de carbono por molécula se pueden acomodar en una cadena lineal o bien en una cadena ramificada (pág. 87). La ramificación de cadenas da pie a la formación de una amplia variedad de compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferentes estructuras moleculares y propiedades, como sucede por ejemplo con los tres compuestos que tienen la fórmula C_5H_{12}: pentano, 2-metilbutano y 2,2-dimetilpropano.

pentano

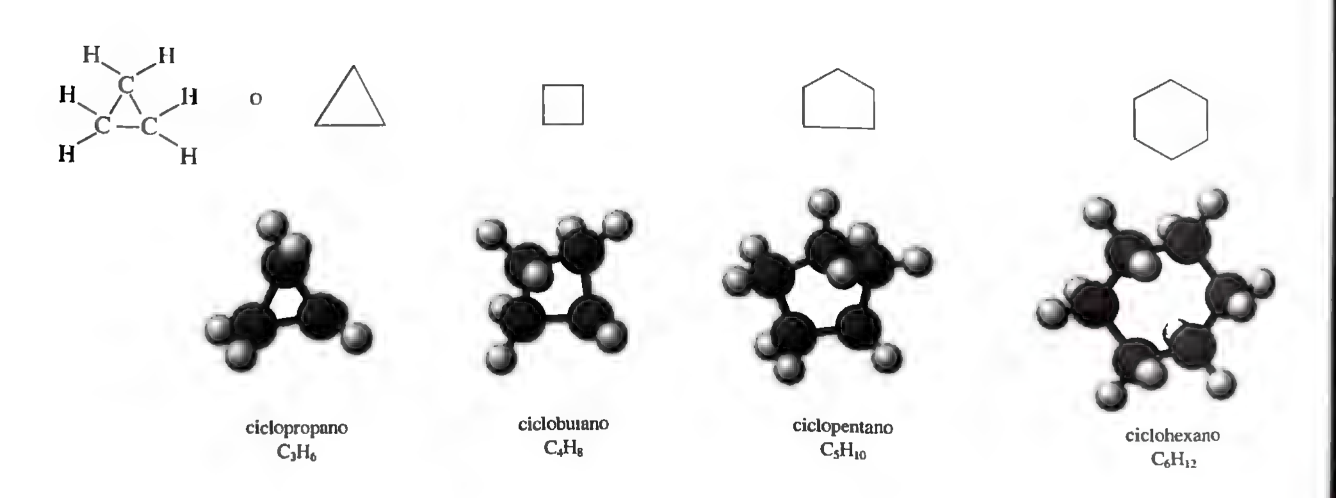
2-metilbutano

2,2-dimetilpropano

Las reglas de nomenclatura de compuestos orgánicos se dan en los apéndices E.1 y E.2.

La ramificación de cadenas se explica con mayor detalle en la sección 11.8.

Además de los alcanos de cadena lineal y de cadena ramificada, hay **cicloalcanos,** hidrocarburos saturados que consisten en átomos de carbono enlazados en anillos de unidades —CH_2—. Los cicloalcanos se representan comúnmente con polígonos en los que cada esquina representa un átomo de carbono y dos átomos de hidrógeno, y cada línea representa un enlace C—C. Los enlaces C—H casi nunca se muestran pero se sobreentiende su presencia. El cicloalcano más simple es el ciclopropano; otros cicloalcanos comunes son el ciclobutano, el ciclopentano y el ciclohexano.



ciclopropano C_3H_6

ciclobutano C_4H_8

ciclopentano C_5H_{10}

ciclohexano C_6H_{12}

Ejercicio 9.1 Hidrocarburos cíclicos

Escriba la estructura de Lewis y el polígono que representa el ciclooctano; escriba la fórmula molecular de este compuesto.

La gran variedad de compuestos orgánicos también puede explicarse por el hecho de que uno o más enlaces carbono-hidrógeno de los hidrocarburos pueden ser sustituidos por enlaces entre el carbono y otros átomos. Los nuevos enlaces pueden conectar el carbono con átomos de halógeno o con átomos que correspondan a algún grupo funcional, lo que crea compuestos totalmente distintos. Considere las sustancias nuevas que se forman cuando un átomo de cloro sustituye a uno de hidrógeno en el etano, el 2-metilbutano y el ciclopropano.

H H
H—C—C—Cl
H H

cloroetano

H CH_3 H H
Cl—C—C——C—C—H
H H H H

1-cloro-2-metilbutano

Cl

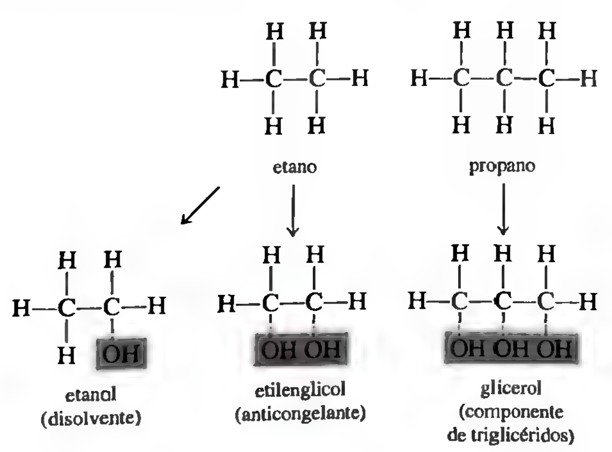
clorociclopropano

En otro caso, considere cómo un grupo funcional —OH puede sustituir a uno o más átomos de hidrógeno de un alcano. El grupo funcional —OH consiste en un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo de oxígeno, —O—H, que se une a un átomo de carbono. Un grupo funcional (⟸ *pág. 81*) es un grupo de átomos que imparte propiedades características a un compuesto orgánico y que puede verse como un sustituto de un átomo de hidrógeno en un hidrocarburo. El grupo funcional —OH es característico de los alcoholes. Una molécula de etanol puede verse como una molécula de etano en la que un átomo de hidrógeno ha sido sustituido por un grupo —OH. La "sustitución" de dos átomos de hidrógeno del etano con grupos —OH forma el etilenglicol. El gricerol se forma cuando tres átomos de hidrógeno del propano son reemplazados por grupos —OH.

El grupo —OH de un alcohol es diferente del ion OH^- de una base.

El apéndice E.2 incluye una lista de grupos funcionales.

El glicerol también se usa como endulzante y espesante en alimentos.



LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Cómo mantenerse fresco, sin peligro

Imagine una mascota, como un perro o un gato, que pasa por la entrada de un garaje y lame un pequeño charco de un líquido verde brillante. Como el agradable sabor dulce del líquido resulta atractivo para la mascota, lame más líquido. Poco tiempo después entra en estado crítico por haber bebido de ese líquido verde.

El líquido es un anticongelante automotriz que contiene el compuesto tóxico etilenglicol.

```
   H  H
   |  |
H—C—C—H
   |  |
  OH OH
```

(El etilenglicol es incoloro; se le agrega un tinte verde para distinguirlo de otros fluidos automotrices como el aceite o el fluido para la transmisión.) Cantidades relativamente pequeñas de etilenglicol pueden ser fatales: bastan unas cuatro cucharadas del líquido para matara un perro grande o a una persona adulta; la dosis letal es aún menor con las mascotas más pequeñas (una cucharadita para un gato) y con los niños (dos cucharadas). Más de 4000 personas se envenenan con anticongelante cada año en Estados Unidos, entre ellos varios cientos de niños de menos de seis años de edad. En 1994, 29 personas murieron por envenenamiento con etilenglicol.

A menos que se proporcione una rápida atención médica, el envenenamiento con etilenglicol causa daños severos al cerebro, el corazón, el hígado y los riñones, debido a los subproductos tóxicos que se generan durante el metabolismo del etilenglicol. El alcohol deshidrogenasa, una sustancia de las células, acelera la conversión del etilenglicol en varios ácidos orgánicos tóxicos, incluido el ácido oxálico. Este ácido se combina con los iones Ca^{2+} de la sangre para formar oxalato de calcio, que es insoluble (↩ *pág. 104*). Los cristales de oxalato de calcio bloquean el flujo sanguíneo y causan daño cerebral. Los riñones son especialmente susceptibles a bloquearse con el oxalato de calcio precipitado, lo que origina el envenenamiento de los riñones.

Hace poco comenzó a venderse un anticongelante seguro y eficaz que utiliza propilenglicol en lugar de etilenglicol.

```
   H  H  H
   |  |  |
H—C—C—C—H
   |  |  |
   H OH OH
```

Cuando se mezcla con un volumen igual de agua, el propilenglicol impide la congelación a temperaturas por arriba de −35 °C, casi tan bueno como una mezcla de partes iguales de agua y etilenglicol (−37 °C) Aunque es un "pariente" molecular cercano del etilenglicol, el propilenglicol no es tóxico para los seres humanos ni para los animales; incluso se le usa en alimentos ligeros, cosméticos, dulces y en alimentos para animales. El metabolismo del propilenglicol también es catalizado por el alcohol deshidrogenasa, pero los productos de degradación no son tóxicos. Esto es prueba de que a veces basta un pequeño cambio en la composición molecular —en este caso una diferencia de una unidad CH_2— para obtener diferencias drásticas en las propiedades químicas de dos compuestos.

Fuente: B. Goldfarb: "Antifreeze antidote", Chem Matters, *octubre de 1996, págs. 4-6.*

9.3 ENLACES COVALENTES MÚLTIPLES

Un átomo no metálico con menos de siete electrones de valencia puede formar enlaces covalentes de más de una manera. El átomo puede compartir un solo par de electrones con otro átomo, para formar un enlace covalente *sencillo*, pero también puede compartir dos o tres pares de electrones con otro átomo, en cuyo caso habrá dos o tres enlaces, respectivamente, entre los dos átomos. Cuando *dos* pares de electrones compartidos unen el mismo par de átomos, el enlace se llama **doble enlace**, y cuando intervienen *tres* pares compartidos, el enlace es un **triple enlace.**

Las pautas para escribir estructuras de Lewis (↩ *pág. 357*), sobre todo la pauta 5, pueden ayudarnos a predecir cuándo una molécula tiene enlaces múltiples y no sólo enlaces sencillos. Apliquemos las pautas al formaldehído, H_2CO. Hay un total de 12 electrones de valencia (pauta 1), dos de dos átomos de H, cuatro del átomo de C (Grupo 4A) y seis del átomo de O (Grupo 6A). Para completar las configuraciones de gas noble, el H debe formar un enlace, el C cuatro, y el O dos. Puesto que C es el que forma más enlaces, es el átomo central y podemos escribir un esqueleto de estructura (pauta 2).

```
H—C—H
  |
  O
```

Podría haber escrito la estructura de esqueleto como O—C—H—H, pero recuerde que el H sólo forma un enlace. Otro posible esqueleto es H—O—C—H, pero con este esqueleto es imposible lograr un octeto alrededor del carbono sin tener más de dos enlaces con el oxígeno.

Si colocamos pares enlazantes y pares solitarios en el esqueleto de estructura según la pauta 3, obtenemos una estructura en la que el oxígeno tiene un octeto pero el carbono no.

```
H—C—H
  |
 :Ö:
```

Aplicando la pauta 5, usamos uno de los pares solitarios del oxígeno como par compartido con el carbono para convertir el enlace sencillo C—O en un doble enlace. Esto permite tanto al carbono como al oxígeno compartir un octeto de electrones, y a cada hidrógeno compartir un par de electrones, con lo que se usan los 12 electrones de valencia y se verifica que ésta es la estructura de Lewis correcta para el formaldehído.

```
H—C—H                  H—C—H                      H—C—H
  |↖      para formar    |:      que se escribe     ‖
 :Ö:)                   :O:                        :O:
```

La combinación C═O, llamada *grupo carbonilo*, forma parte de varios grupos funcionales que son muy importantes en las moléculas orgánicas y bioquímicas. El grupo —CHO, que contiene un carbonilo y aparece en el formaldehído, se llama *grupo funcional aldehído*.

El formaldehído, gaseoso a temperatura ambiente, es el compuesto más sencillo que tiene el grupo funcional aldehído.

Como ejemplo adicional de enlaces múltiples, consideremos la estructura de Lewis del nitrógeno molecular, N_2. El número total de electrones de valencia disponibles es 10 (cinco de cada N). Si dos pares de electrones no enlazantes (un par de cada N) se convierten en pares de enlace para formar un triple enlace (pauta 5), se satisface la regla del octeto. Ésta es la estructura de Lewis correcta para el N_2:

:N≡N:

Ejercicio 9.2 Estructuras de Lewis

¿Por qué :N̈—N̈: es una estructura de Lewis incorrecta para el N_2?

Una molécula puede tener más de un enlace múltiple, como en el dióxido de carbono, donde el carbono es el átomo central. Hay un total de 16 electrones de valencia en el CO_2, y el esqueleto de estructura usa cuatro de ellos (dos pares compartidos):

O—C—O

La adición de pares solitarios para dar a cada O un octeto de electrones ocupa los 12 electrones restantes, pero al C le faltan cuatro electrones de valencia más para completar un octeto.

:Ö—C—Ö:

Al no contarse con más electrones de valencia, la única forma en que el carbono puede tener cuatro electrones de valencia más es si un par solitario de electrones de cada oxígeno forma enlaces covalentes con el carbono. De este modo, se ocupan los 16 electrones de valencia y cada átomo tiene un octeto de electrones.

:Ö↗C↖Ö: formas :Ö═C═Ö:

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.2 Estructuras de Lewis

Escriba estructuras de Lewis para (a) CF_2Cl_2, un clorofluorocarbono implicado en el agotamiento del ozono estratosférico (Sección 12.11); (b) metilamina, CH_3NH_2; y (c) el ion nitronio, NO_2^+.

Respuesta (a) (estructura de Lewis de CF_2Cl_2: C central unido a :Cl:, :F:, :Cl: y :F:, cada halógeno con tres pares solitarios) (b) H—C(H)(H)—N(H)(H): (c) $[\ddot{O}{=}N{=}\ddot{O}]^+$

Explicación Podemos usar las pautas para escribir estas estructuras de Lewis.
(a) Podemos considerar el CF_2Cl_2 como una molécula de metano, CH_4, en la que cuatro átomos de hidrógeno han sido reemplazados por F y Cl. Hay 32 electrones de valencia en la molécula (cuatro del C; 7 de cada Cl y F). El carbono puede formar cuatro enlaces, F y Cl pueden formar un enlace cada uno, así que el carbono es el átomo central. El esqueleto de estructura con un enlace sencillo entre cada par de átomos requiere ocho electrones.

```
     Cl
     |
  F—C—Cl
     |
     F
```

La regla del octeto se satisface para C y, si los 24 electrones restantes se colocan como pares solitarios alrededor de los átomos de Cl y F, también se satisface la regla para ellos. Hemos ocupado los 32 electrones de valencia y no hay enlaces múltiples presentes.
(b) En CH_3NH_2 un grupo —NH_2 ha sustituido a un H del metano, y hay 14 electrones de valencia (uno de cada H, cinco del N y cuatro del C). El carbono puede formar más enlaces que N o H, así que es el átomo central; N puede formar tres enlaces, pero H, como siempre, sólo forma uno. El esqueleto de estructura con un solo enlace entre cada par de átomos enlazados ocupa 12 electrones (seis pares de enlace) y satisface la regla del octeto para el carbono.

```
    H    H
    |    |
  H—C————N:
    |    |
    H    H
```

Los dos electrones restantes son un par solitario que completa el octeto del nitrógeno.
(c) El número total de electrones de valencia es de 16 (12 de dos O; 5 de N; restamos 1 por la carga positiva del ion). El nitrógeno puede formar más enlaces que el oxígeno y deberá ser el átomo central. El esqueleto con enlaces sencillos entre N y O y pares solitarios alrededor de cada O ocupa todos los 16 electrones.

$$[:\ddot{\underset{..}{O}}{-}N{-}\ddot{\underset{..}{O}}:]^+$$

Sin embargo, al átomo de nitrógeno le faltan cuatro electrones para tener un octeto, así que un par solitario de cada átomo de O se convierte en un par de enlace. Ahora cada átomo del ion satisface la regla del octeto.

Práctica de resolución de problemas 9.2

Escriba estructuras de Lewis para lo siguiente: (a) ion nitrosilo, NO^+; cianuro de hidrógeno, HCN.

Ejercicio 9.3 Estructuras de Lewis

¿Cuáles de las siguientes son estructuras de Lewis correctas y cuáles no lo son? Explique los errores en las estructuras incorrectas.

(a) $[:\ddot{C}-\ddot{N}:]^-$ (b) $:\ddot{F}=N-\ddot{Cl}:$ con $:\ddot{Cl}:$ unido a N (c) $:O\equiv C:$ (d) $:\ddot{O}-C-\ddot{Cl}:$

Enlaces múltiples en hidrocarburos

Los átomos de carbono están conectados por dobles enlaces en muchos compuestos, y por triples enlaces en un número más reducido de compuestos. Los **alquenos** *son hidrocarburos que tienen uno o más dobles enlaces carbono-carbono, C=C.* La fórmula general de los alquenos que tienen un doble enlace es C_nH_{2n}, donde $n = 2$, 3, 4, etc. Los dos primeros miembros de la serie de los alquenos son el eteno (CH_2CH_2) y el propeno (CH_3CHCH_2), comúnmente llamados etileno y propileno, sobre todo al hablar de los polímeros polietileno y polipropileno, que trataremos en la sección 11.8.

```
H   H          H       H
|   |          |       |
C = C      H — C — C = C
|   |          |   |   |
H   H          H   H   H
```

eteno propeno

Decimos que los alquenos son **hidrocarburos insaturados.** Los átomos de carbono conectados por dobles enlaces son los sitios insaturados: contienen menos átomos de hidrógeno que los alcanos correspondientes (eteno, CH_2CH_2; etano, CH_3CH_3). Los nombres de los alquenos se forman a partir del nombre del alcano correspondiente *(← pág. 365)* para indicar el número de carbonos y el sufijo *-eno* para indicar uno o más dobles enlaces. El primer miembro, el eteno o etileno, es la materia prima más importante empleada en la industria química orgánica; ocupa el cuarto lugar entre las 25 sustancias químicas más importantes (véase tercera de forros, lugares en 1995) y el primer lugar entre los compuestos orgánicos. En 1995 se produjeron casi 47,000 millones de libras para usarse en la fabricación de polietileno, anticongelante (etilenglicol), etanol y otras sustancias.

Los hidrocarburos que tienen uno o más triples enlaces, —C≡C—, en su molécula se llaman **alquinos.** La fórmula general para los alquinos con un triple enlace es C_nH_{2n-2}, donde $n = 2, 3, 4$, etc. El alquino más simple es el etino, comúnmente llamado acetileno (C_2H_2)

H—C≡C—H

Una mezcla de acetileno y oxígeno arde con una flama lo bastante caliente (3000 °C) como para cortar acero (Figura 9.2).

Aunque muy común en los compuestos de carbono, la formación de dobles y triples enlaces no está tan extendida entre los átomos de la tabla periódica como cabría esperar. Al menos uno de los átomos que participan en un enlace múltiple casi siempre es C, N u O, y en muchos casos ambos átomos son miembros de este trío. Otros elementos completan sus octetos formando enlaces sencillos adicionales en lugar de enlaces múltiples. Un ejemplo de esto es el compuesto binario de Si con O. Con base en la estructura de Lewis que acabamos de escribir para el CO_2,

Figura 9.2 Reacción del acetileno con el oxígeno. Corte de acero con un soplete de oxiacetileno.

podríamos predecir que Si y O dan una molécula estable SiO_2 con la estructura de Lewis

$$:\ddot{\text{O}}=\cancel{\text{Si}}=\ddot{\text{O}}:$$

Sin embargo, el silicio no forma fácilmente dobles enlaces. Cada átomo de silicio puede formar enlaces sencillos con cuatro átomos de oxígeno, pero como muestra la estructura de Lewis, a cada O le falta un electrón para completar un octeto.

$$\begin{array}{ccc} & :\dot{\text{O}}: & \\ \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Si}}}: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot \\ & :\underset{\cdot}{\text{O}}: & \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{ccccc} & & :\dot{\text{O}}: & & \\ & & | & & \\ \cdot\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} & — & \text{Si} & — & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}\cdot \\ & & | & & \\ & & :\underset{\cdot}{\text{O}}: & & \end{array}$$

Si cada uno de los átomos de oxígeno se enlaza con otro átomo de silicio, la regla del octeto se satisfará, pero entonces los átomos de silicio añadidos no tendrán un octeto de electrones.

$$\begin{array}{ccccc} & & \cdot\dot{\text{Si}}\cdot & & \\ & & :\ddot{\text{O}}: & & \\ \cdot\dot{\underset{\cdot}{\text{Si}}} & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} & :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Si}}}: & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}}: & \dot{\underset{\cdot}{\text{Si}}}\cdot \\ & & :\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}: & & \\ & & \cdot\underset{\cdot}{\text{Si}}\cdot & & \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{ccccccccc} & & & & \cdot\dot{\text{Si}}\cdot & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & & & :\text{O}: & & & & \\ & & & & | & & & & \\ \cdot\dot{\underset{\cdot}{\text{Si}}} & — & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} & — & \text{Si} & — & \ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} & — & \dot{\underset{\cdot}{\text{Si}}}\cdot \\ & & & & | & & & & \\ & & & & :\text{O}: & & & & \\ & & & & | & & & & \\ & & & & \cdot\underset{\cdot}{\text{Si}}\cdot & & & & \end{array}$$

El proceso de añadir átomos de oxígeno o de silicio puede continuar indefinidamente para producir una red gigantesca de átomos unidos por enlaces covalentes (Figura 9.3). En esta molécula gigante, cada átomo de silicio está enlazado con cuatro átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno está enlazado con dos átomos de silicio. La fórmula molecular puede escribirse $(SiO_2)_n$, donde n es un número muy grande. Por motivos de sencillez, la fórmula se escribe normalmente como SiO_2, aunque no existen moléculas discretas de SiO_2 presentes.

Este ejemplo ilustra la necesidad de considerar si la estructura de Lewis propuesta concuerda con las propiedades conocidas de la sustancia. Por ejemplo, el dióxido de carbono es un gas a temperatura ambiente, así que la estructura de Lewis propues-

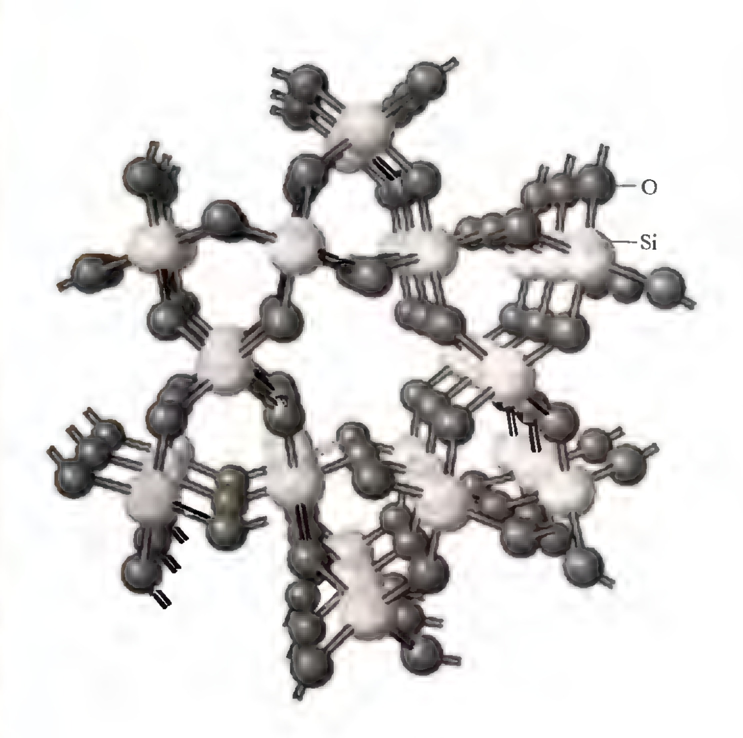


Figura 9.3 Una porción de la molécula covalente gigante $(SiO_2)_n$. La formación que se muestra podría extenderse indefinidamente en todas direcciones en un cristal macroscópico. Cada átomo de silicio (*esferas claras*) está unido de forma covalente con cuatro átomos de oxígeno (*esferas oscuras*). Cada oxígeno se enlaza con dos átomos de silicio, lo que da una proporción silicio:oxígeno de 2:4 o 1:2, en concordancia con la fórmula SiO_2.

ta que lo muestra como moléculas de CO_2 individuales es razonable. En cambio, el dióxido de silicio (también llamado sílice, del cual la arena es una forma común) es un sólido a temperatura ambiente, y una molécula tridimensional gigante es más congruente con esta propiedad.

9.4 EXCEPCIONES A LA REGLA DEL OCTETO

Algunos experimentos que determinan la estequiometría de moléculas muestran que las fórmulas y propiedades de enlace de muchas moléculas no son congruentes con la regla del octeto. Tales excepciones surgen a causa de la configuración electrónica de los átomos de algunos elementos, no a causa de la regla del octeto, que no es una regla de la Naturaleza, sino más bien una regla inventada para explicar datos experimentales acerca de la estabilidad de los compuestos. No obstante, podemos usar la tabla periódica para organizar dichas excepciones en dos categorías: (1) las que tienen estructuras de Lewis con menos de ocho electrones alrededor de un átomo central, y (2) las que tienen más de un octeto de electrones alrededor de un átomo central. Una tercera categoría consiste en aquellos compuestos que tienen un número impar de electrones de valencia.

Menos de ocho electrones de valencia

La molécula de trifluoruro de boro, BF_3, tiene menos de un octeto de electrones de valencia alrededor del átomo de boro central. El boro es un elemento del Grupo 3A y sólo tiene tres electrones de valencia; cada átomo de flúor aporta siete. La estructura de Lewis tiene sólo seis electrones alrededor del átomo de B, lo cual es una excepción a la regla del octeto.

```
  ..
 :F:
  |   ..
  B—F:
  |   ..
 :F:
  ..
```

TABLA 9.1 **Estructuras de Lewis para algunos iones y moléculas que tienen más de ocho electrones alrededor del átomo central**

	Grupo 4A	Grupo 5A	Grupo 6A	Grupo 7A	Grupo 8A
Átomos centrales con cinco pares de valencia		PF_5	SF_4	ClF_3	XeF_2
Pares de enlace		5	4	3	2
Pares solitarios		0	1	2	3
Átomos centrales con seis pares de valencia	$SnCl_6^{2-}$	PF_6^-	SF_6	BrF_5	XeF_4
Pares de enlace	6	6	6	5	4
Pares solitarios	0	0	0	1	2

En cada caso se dan los números de pares de enlace y pares solitarios alrededor del átomo central.

El tipo de enlace en el que el mismo átomo proporciona los dos electrones, llamado enlace covalente coordinado, se explica más a fondo en la sección 9.9.

Porque trata de completar un octeto alrededor del boro, el BF_3 es muy reactivo y fácilmente se combina con NH_3 para formar un compuesto con la fórmula BF_3NH_3. Los enlaces entre el BF_3 y el NH_3 se pueden explicar utilizando el par solitario de electrones del N para formar un enlace covalente con el B del BF_3. En este caso, el par solitario del nitrógeno aporta *los dos* electrones compartidos, con lo cual hay un octeto de electrones alrededor tanto de B como de N.

$$\mathrm{H{-}\underset{H}{\overset{H}{N}}: + \underset{F}{\overset{F}{B}}{-}F \longrightarrow H{-}\underset{H}{\overset{H}{N}}{-}\underset{F}{\overset{F}{B}}{-}F}$$

Más de ocho electrones de valencia

Los átomos del tercer periodo en adelante pueden estar rodeados por más de cuatro pares de electrones en ciertos compuestos porque tienen orbitales *d* vacíos con una energía lo bastante baja como para dar cabida a los electrones adicionales (***pág. 323, Figura 8.14***). Por ejemplo, el fósforo y el azufre comúnmente forman moléculas estables en las que están rodeados por más de ocho electrones (Tabla 9.1). Al utilizar la tabla periódica para efectuar comparaciones entre los elementos de un grupo dado, es importante reconocer esta diferencia entre los elementos del segundo periodo y los de periodos posteriores. La regla del octeto es confiable para predecir moléculas estables con C, N, O o F como átomos centrales, pero los miembros posteriores de estos grupos, como Sn, P, S y Br también pueden formar moléculas estables o iones poliatómicos que tienen más de ocho electrones alrededor del átomo central.

Moléculas con un número impar de electrones de valencia

Todas las moléculas que hemos visto hasta aquí han contenido *pares* de electrones de valencia. Sin embargo, existen unas cuantas moléculas estables que tienen un número impar de electrones de valencia. Por ejemplo, el NO tiene 11 electrones de valencia, y el NO_2 tiene 17 electrones de valencia. Las estructuras de Lewis más razonables para estas moléculas son

$$:\dot{N}{=}\ddot{O} \quad \text{y} \quad :\ddot{O}{-}\dot{N}{=}\ddot{O}:$$

Las moléculas como NO y NO_2 se conocen como **radicales libres** a causa de la presencia del electrón no apareado. Los átomos que contienen electrones no apareados también son radicales libres. ¿Cómo afectan la reactividad los electrones no apareados? Los radicales libres simples, como los átomos de H · y Cl · , son muy reactivos y rápidamente se combinan con otros átomos para dar moléculas como H_2, Cl_2 y HCl. Por tanto, cabe esperar que las moléculas radicales libres sean más reactivas que las que tienen todos sus electrones apareados, y lo son. Un radical libre se combina con otro radical libre para formar una molécula más estable en la que todos los electrones están apareados, o bien reacciona con otras moléculas para producir nuevos radicales libres. Estos tipos de reacciones son básicas para la formación de polímeros de adición (Sección 11.8) y contaminantes del aire (Sección 14.6). Por ejemplo, cuando un automóvil emite NO y NO_2 gaseosos, el NO incoloro reacciona con el O_2 del aire para formar NO_2, de color pardo. El NO_2 se descompone en presencia de luz solar para dar NO y O, ambos radicales libres.

$$:\ddot{O}{-}\dot{N}{=}\ddot{O}: \xrightarrow{\text{luz solar}} :\dot{N}{=}\ddot{O} + :\dot{\ddot{O}}\cdot$$

El átomo de O libre reacciona con el O_2 del aire para dar ozono, O_3, un contaminante del aire que afecta nuestro sistema respiratorio (Sección 14.12). Los radicales libres también tienden a combinarse consigo mismos para dar **dímeros,** sustancias formadas a partir de dos unidades más pequeñas. Por ejemplo, cuando el NO_2 gaseoso se enfría se dimeriza para formar N_2O_4.

Como era de esperar, el NO y el NO_2 son paramagnéticos (⇦ ***pág. 329***) a causa del número impar de electrones. Hay pruebas experimentales de que el O_2 también es paramagnético (Figura 9.4) con dos electrones no apareados y un doble enlace. La estructura de Lewis predicha para el O_2 muestra un doble enlace, pero todos los electrones estarían apareados. Es imposible escribir una estructura de Lewis convencional para el O_2 que concuerde con los resultados experimentales.

Figura 9.4 Paramagnetismo del oxígeno líquido. El oxígeno líquido se suspende entre los polos de un imán porque el O_2 es paramagnético. Las sustancias paramagnéticas son atraídas hacia el interior de un campo magnético. *(S. Ruren Smith)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.3 Excepciones a la Regla del octeto

Escriba la estructura de Lewis para (a) tetrabromuro de telurio, $TeBr_4$; (b) ion dicloroyoduro, ICl_2^-; y (c) dicloruro de berilio, $BeCl_2$.

Respuesta

(a) :Br—Te—Br: (con :Br: arriba y :Br: abajo del Te)   (b) [:Cl—I—Cl:]⁻   (c) :Cl—Be—Cl:

Explicación

(a) El $TeBr_4$ tiene 34 electrones de valencia, ocho de los cuales están distribuidos entre cuatro enlaces Te—Br. De los 26 pares de electrones solitarios restantes, 24 completan octetos alrededor de los átomos de Br. Los otros dos electrones forman un par solitario en el Te, que tiene un total de 10 electrones (5 pares: 4 compartidos; 1 no compartido) a su alrededor, lo cual es aceptable en un elemento del quinto periodo.

(b) Hay un total de 22 electrones de valencia: 14 de dos átomos de Cl, siete del I y uno por la carga 1− del ion. Si formamos dos enlaces sencillos I—Cl y luego distribuimos seis de los nueve pares de electrones restantes como pares solitarios en los átomos de Cl para satisfacer la regla del octeto, ocuparemos un total de ocho pares de electrones.

[:Cl—I—Cl:]⁻

Los tres pares de electrones restantes se colocan en el yodo, que puede dar cabida a más de ocho electrones porque es del quinto periodo.

(c) El $BeCl_2$ usa cuatro de sus 16 electrones de valencia para formar dos enlaces Be—Cl. Los 12 electrones restantes se distribuyen como tres pares solitarios alrededor de cada átomo de cloro, con lo que se completan sus octetos, y el Be queda con sólo dos pares de electrones. El $BeCl_2$ no tiene suficientes electrones de valencia y es una excepción a la Regla del octeto.

Puesto que es más pequeño que otros átomos alcalinotérreos, el berilio es el único elemento del Grupo 2A que normalmente forma compuestos moleculares covalentes.

Práctica de resolución de problemas 9.3

Escriba la estructura de Lewis de cada una de las moléculas o iones siguientes. Indique cuáles átomos centrales violan la Regla del octeto, y por qué.

(a) BeF_2 (b) ClO_2 (c) PCl_5 (d) BH_2^+ (e) IF_7

C—C 154 pm

C—N 147 pm

C—P 187 pm

9.5 PROPIEDADES DE LOS ENLACES

Longitud de enlace

El factor más importante que determina la **longitud de un enlace** (la distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados) es el tamaño de los átomos en cuestión (Figura 9.5). Si comparamos enlaces del mismo tipo (sencillos, dobles, triples), la longitud del enlace será mayor para los átomos más grandes (Tabla 9.2). Así, la longitud de los enlaces sencillos con el carbono aumenta a lo largo de esta serie:

$$\text{C—N} < \text{C—C} < \text{C—P}$$

aumento en la longitud del enlace →

Por lo mismo, un enlace C═O es más corto que un enlace C═S, y un enlace C≡N es más corto que uno C≡C. Todas estas tendencias pueden predecirse a partir de los tamaños relativos que se muestran al margen (pág. 371) y se confirman con las longitudes de enlaces comunes que se dan en la tabla 9.2.

Las distancias de los enlaces se dan en picometros (pm) en la tabla 9.2, pero muchos científicos usan nanómetros (nm) o la unidad más antigua de angstroms (Å). 1 Å es igual a 100 pm. 1 nm = 1000 pm.

TABLA 9.2 **Algunas longitudes promedio de enlaces sencillos y múltiples (en picometros, pm)***

Enlaces sencillos

	I	Br	Cl	S	P	Si	F	O	N	C	H
H	161	142	127	132	138	145	92	94	98	110	74
C	210	191	176	181	187	194	141	143	147	154	
N	203	184	169	174	180	187	134	136	140		
O	199	180	165	170	176	183	130	132			
F	197	178	163	168	174	181	128				
Si	250	231	216	221	227	234					
P	243	224	209	214	220						
S	237	218	203	208							
Cl	232	213	200								
Br	247	228									
I	266										

Enlaces múltiples

N=N	120	C=C	134
N≡N	110	C≡C	121
C=N	127	C=O	122
C≡N	115	C≡O	113
O=O (en O_2)	112	N≡O	108
N=O	115		

*1 pm = 10^{-12} m

El efecto del tipo de enlace es evidente cuando se comparan enlaces entre los mismos dos átomos. Por ejemplo, datos estructurales muestran que los enlaces se van acortando en las series

Enlace	C—O	C=O	C≡O
Longitud del enlace (pm)	143	122	113

La longitud de los enlaces disminuye porque al aumentar la densidad de electrones entre los átomos éstos se acercan más.

Las longitudes de enlaces de la tabla 9.2 son valores promedio, porque variaciones en zonas aledañas de una molécula pueden afectar la longitud de un enlace dado. Por ejemplo, el enlace C—H tiene una longitud de 105.9 pm en el acetileno, HC≡CH, pero esa longitud aumenta a 109.3 pm en el metano, CH_4. Aunque puede haber una variación de hasta un 10% respecto a los valores promedio que se dan en la tabla 9.2, las longitudes de enlace promedio son útiles para estimar longitudes de enlace y construir modelos de moléculas.

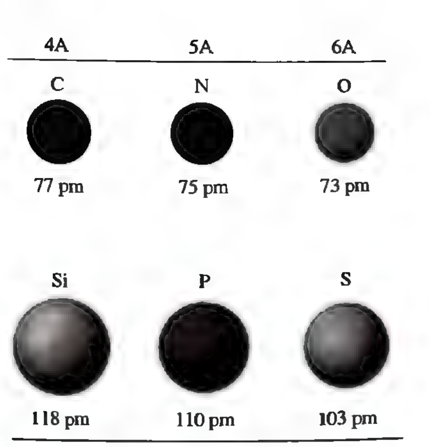


Figura 9.5 **Tamaños relativos de los átomos de elementos del segundo y tercer periodos en los Grupos 4A, 5A y 6A.**

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.4 **Longitudes de enlaces**

Para cada par de enlaces, prediga cuál será más corto.
(a) Si—O o P—O (b) C=C o C—C (c) C=C o C=O

Respuesta Los enlaces más cortos serán (a) P—O; (b) C═C; (c) C═O.

Explicación (a) P—O es más corto que Si —O porque el átomo de P es más pequeño que el de Si.
(b) C═C es más corto que C—C porque, cuanto más electrones comparten dos átomos, más se juntan los átomos.
(c) C═O es más corto que C═C porque el átomo de O es más pequeño que el de C.

Práctica de resolución de problemas 9.4

Explique el orden creciente de longitudes de enlace en los siguientes pares de enlaces.
(a) C—S es más corto que C—Si (b) C—Cl es más corto que C—Br
(c) N≡O es más corto que N═O

Energía de enlace

La cantidad de energía que se libera cuando se forma un mol de ciertos enlaces es igual a la que se transfiere cuando se rompe 1 mol de esos enlaces. Por ejemplo, la energía del enlace H—Cl es de 431 kJ/mol, lo que indica que es preciso aportar 431 kJ para romper 1 mol de enlaces H—Cl (+431 kJ); cuando se forma 1 mol de enlaces H—Cl, se liberan 431 kJ (−431 kJ).

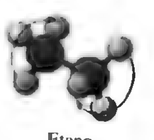
En cualquier reacción química, se rompen enlaces y se forman enlaces nuevos. En la sección 6.5 (⇐ ***pág. 242***) describimos las energías asociadas a la ruptura y formación de enlaces en términos de la *energía de enlace*, *D*, el cambio de entalpía necesario para *romper* un enlace dado en un mol de moléculas gaseosas. Las energías de enlace siempre son positivas porque *en el proceso de romper enlaces en una molécula es preciso efectuar trabajo* contra la fuerza que mantiene unidos los átomos, a fin de separarlos. Es decir, *la ruptura de enlaces es endotérmica*. Por otra parte, *la formación de enlaces en una molécula siempre es exotérmica*, porque la energía potencial de los átomos es menor cuando están enlazados (⇐ ***pág. 355, Figura 9.1***).

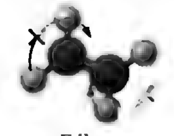
Ya vimos que, cuanto mayor es el número de electrones de enlace entre un par de átomos, más corto es el enlace. Por tanto, es razonable esperar que los enlaces múltiples sean más fuertes que los enlaces sencillos. *A medida que aumenta el número de enlaces entre dos átomos, el enlace se vuelve más corto y más fuerte*. Por ejemplo, la energía de enlace de C═O en el CO_2 es de 803 kJ/mol, y la de C≡O es de 1075 kJ/mol. De hecho, el triple enlace del monóxido de carbono, CO, es el enlace covalente más fuerte que se conoce. El nitrógeno, N_2, es muy estable a temperaturas normales a causa de la fortaleza de su triple enlace N≡N (946 kJ/mol).

Ejercicio 9.4 **Distancia de enlace**

Ordene C═N, C≡N y C—N de mayor a menor distancia de enlace. ¿El orden de energía de enlace decreciente es el mismo o el opuesto? Explique.

Dobles enlaces e isomería





Etano Etileno

Figura 9.6 Ausencia de rotación alrededor de C═C. En el etano hay una rotación libre sobre el eje del enlace carbono-carbono, no así en el etileno a causa de su doble enlace.

A medida que aumenta el número de pares de enlace entre dos átomos, el enlace se vuelve más fuerte y más corto (⇐ ***pág. 371, Tabla 9.2***). Por ejemplo, un enlace C—C en los alcanos mide 154 pm, en contraste con sólo 134 pm para un enlace C═C en alquenos. El doble enlace C═C también crea otra diferencia importante entre los alcanos y los alquenos: el grado de flexibilidad de los enlaces carbono-carbono en las moléculas. Los enlaces sencillos C—C de los alcanos permiten a los átomos de carbono girar libremente alrededor del eje del enlace C—X (Figura 9.6). En los alquenos, en cambio, el doble enlace C═C impide tal rotación libre. Esta restricción da lugar a la **isomería *cis-trans*** de los alquenos.

Dos o más compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero diferente acomodo de los átomos se llaman *isómeros* (⇐ ***pág. 87***). La isomería *cis-trans* es una forma de **estereoisomería** en la que los isómeros tienen la misma fórmula molecular y las mismas secuencias de enlace átomo-átomo, *pero los átomos difieren en*

su disposición en el espacio. La estereoisomería causa diferencias importantes en las propiedades de los estereoisómeros, en mayor grado que en la isomería constitucional (estructural).

Comenzaremos a considerar la isomería *cis-trans* examinando el eteno, C_2H_4, una molécula cuyos seis átomos están en el mismo plano.

Los isómeros constitucionales (estructurales) difieren en el orden en que están enlazados sus átomos (⇐ **pág. 87**). Los átomos de los isómeros *cis-trans* tienen las mismas secuencias de enlace átomo-átomo, pero diferente acomodo en el espacio.

H H
C=C
H H

No hay isomería *cis-trans* en el eteno, pero sí se presenta si dos átomos de cloro sustituyen a dos átomos de hidrógeno, uno en cada átomo de carbono del eteno, para formar ClHC=CHCl. En este caso, hay pruebas experimentales de la existencia de dos compuestos con el mismo conjunto de enlaces. La diferencia entre los dos compuestos es la ubicación en el espacio de los dos átomos de cloro. El **isómero *cis*** tiene los dos átomos de cloro en el *mismo* lado del plano del doble enlace; el **isómero *trans*** tiene los dos átomos de cloro en lados *opuestos* del doble enlace (Figura 9.7).

Ambos compuestos se llaman 1,2-dicloroeteno (el 1 y el 2 indican que los dos átomos de cloro están unidos al primer y segundo átomos de carbono), pero los prefijos *cis* y *trans* los distinguen. Cabe señalar que los dos compuestos (estereoisómeros) tienen diferentes propiedades.

Si hubiera rotación libre alrededor de un doble enlace carbono-carbono, estos dos compuestos serían iguales.

Cl Cl
C=C
H H

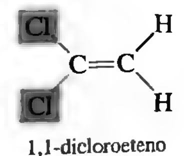
cis-1,2-dicloroeteno

H Cl
C=C
Cl H

trans-1,2-dicloroeteno

	cis-1,2-dicloroeteno	*trans*-1,2-dicloroeteno
Punto de fusión	−80.5 °C	−50 °C
Punto de ebullición (1 atm)	60.3 °C	47.5 °C
Densidad (a 20 °C)	1.284 g/mL	1.265 g/mL

Los dos átomos de cloro también pueden unirse al primer carbono para dar 1,1-dicloroeteno, que no tiene isómeros *cis* y *trans* porque cada átomo de carbono está unido a dos átomos idénticos. La isomería *cis-trans* en los alquenos *sólo es posible cuando los dos átomos de carbono conectados por el doble enlace tienen unidos dos grupos diferentes.* (Por sencillez, la palabra "grupos" se refiere tanto a átomos como a grupos de átomos.)



1,1-dicloroeteno

Punto de fusión	−122.1 °C
Punto de ebullición (1 atm)	37 °C
Densidad (a 20 °C)	1.21 g/mL

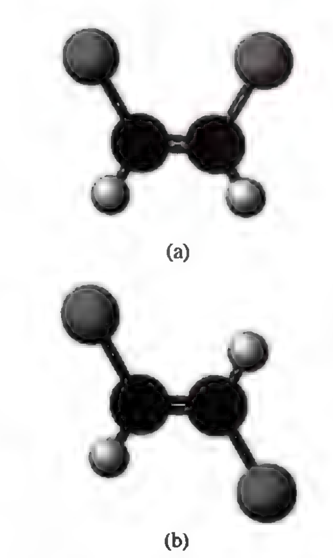


Figura 9.7 **Isomería *cis-trans*.** Hay isomería *cis-trans* en el 1,2-dicloroeteno.

Cuando hay cuatro o más átomos de carbono en un alqueno, surge la posibilidad de que haya isómeros *cis* y *trans* aunque sólo haya átomos de carbono y de hidróge-

no. Por ejemplo, el 2-buteno tiene isómeros *cis* y *trans*. (El 2 indica que el doble enlace está en el átomo de carbono número 2, donde la cadena de carbonos lineal comienza con el carbono 1.)

cis-2-buteno

trans-2-buteno

	cis-2-buteno	*trans*-2-buteno
Punto de fusión	−138.9 °C	−105.5 °C
Punto de ebullición (1 atm)	3.7 °C	0.9 °C
Densidad (a 20 °C)	0.621 g/mL	0.604 g/mL
ΔH_f°	−29.7 kJ/mol	−33.0 kJ/mol

Ejemplo de resolución de problemas 9.5 Isómeros *cis* y *trans*

¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden tener isómeros *cis* y *trans*? Para las que sí puedan, escriba las fórmulas estructurales de los dos isómeros y rotúlelas *cis* y *trans*.
(a) $(CH_3)_2C{=}CCl_2$ (b) $CH_3ClC{=}CClCH_3$ (c) $CH_3BrC{=}CClCH_3$

Respuesta (b) y (c) tienen isómeros *cis-trans*.

(b) *cis* *trans*

(c) *cis* *trans*

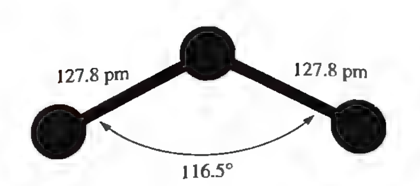
Explicación Puesto que los dos grupos unidos a cada carbono en la parte (a) son iguales, no puede haber isómeros *cis* y *trans*. Se han escrito las fórmulas estructurales de (b) y (c) con los átomos de Cl y los grupos CH_3, respectivamente, en el mismo lado (*cis*) y en lados opuestos (*trans*) del doble enlace.

Práctica de resolución de problemas 9.5

¿Cuáles de las siguientes moléculas pueden tener isómeros *cis* y *trans*? Para las que sí puedan, escriba las fórmulas estructurales de los dos isómeros y rotúlelas *cis* y *trans*.

(a) 2-metil-2-buteno (b) 1-buteno (c) 1-bromo-2-cloro-2-buteno

9.6 ESTRUCTURAS DE LEWIS Y RESONANCIA

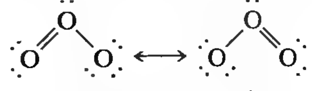


El ozono, O_3, es tanto benéfico como perjudicial. La capa de ozono de la estratosfera superior protege a la Tierra y sus habitantes de la intensa radiación ultravioleta del Sol, pero la contaminación con ozono en la atmósfera inferior causa problemas respiratorios (véase el Capítulo 14). El ozono es un gas diamagnético, azul, inestable con un olor acre.

Como ya vimos, el número de pares de electrones de enlace entre dos átomos es importante para determinar la longitud y la fuerza de un enlace. Las longitudes de los dos enlaces oxígeno-oxígeno del ozono, medidas experimentalmente, son iguales, de 128 pm, lo que implica que ambos enlaces contienen el mismo número de pares enlazantes. Sin embargo, si seguimos las pautas para escribir estructuras de Lewis, podríamos llegar a una conclusión distinta. Dos posibles estructuras de Lewis son

Cada estructura tiene un doble enlace de un lado del átomo de O central y un enlace sencillo del otro lado. Si cualquiera de éstas fuera la estructura real del O_3, un enlace (O═O) sería más corto y el otro (O—O) sería más largo, pero esto no sucede. La hipótesis de que el enlace oxígeno-oxígeno no es ni un doble enlace "puro" ni un enlace sencillo se apoya en el hecho de que la longitud de enlace experimental de 128 pm es más larga que la de O═O (112 pm) pero más corta que la de O—O (132 pm). Por tanto, no es posible escribir una sola estructura de Lewis que sea congruente con los datos experimentales. Cuando se presenta una situación así, se invoca el concepto de resonancia para conciliar la observación experimental con dos o más estructuras de Lewis para la misma molécula. Se considera que cada una de las estructuras de Lewis, llamadas **estructuras de resonancia,** contribuye a la verdadera estructura que no puede escribirse. La estructura real del O_3 no es ninguna de las estructuras de Lewis anteriores, sino una mezcla llamada **híbrido de resonancia.** Por convención, las estructuras de resonancia se conectan con una flecha de dos puntas, $\longleftrightarrow$, para destacar que el enlace real es una mezcla de estas estructuras.

"Resonancia" es un término poco apropiado, porque implica que la molécula resuena de alguna manera, moviéndose para formar diferentes clases de moléculas, lo cual es falso. Sólo hay una clase de moléculas de ozono.



estructuras de resonancia

Los híbridos de resonancia a menudo se escriben como una imagen compuesta en la que una línea punteada representa **electrones deslocalizados,** los que están distribuidos uniformemente por toda la molécula pero no están asociados a un par específico de átomos enlazados. Para el ozono, tal estructura es

El concepto de resonancia es útil siempre que puede escogerse cuáles de dos o tres átomos contribuyen pares solitarios para completar un octeto de electrones alrededor de un átomo central por formación de enlaces múltiples.

Al aplicar el concepto de resonancia, hay que tener presentes varios aspectos importantes.

- *Las estructuras de Lewis que contribuyen a la estructura del híbrido de resonancia sólo difieren en la asignación de posiciones a los pares de electrones, nunca en las posiciones de los átomos.*
- *Las estructuras de Lewis que contribuyen difieren en el número de pares de enlace entre pares de átomos.*

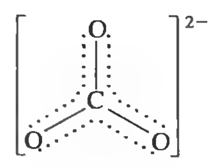
- *La estructura del híbrido de resonancia representa una sola estructura intermedia y no diferentes estructuras que están cambiando continuamente de una a la otra.*

Para ilustrar el uso de la resonancia, consideremos lo que sucede cuando escribimos la estructura de Lewis del ion carbonato, CO_3^{2-}, que tiene 24 electrones de valencia (cuatro del C, 18 de tres átomos de O y dos por la carga 2−). Si escribimos el esqueleto de estructura y colocamos pares solitarios para que cada O tenga un octeto ocuparemos 24 electrones pero dejaremos al carbono sin un octeto:

Para dar al carbono un octeto es preciso cambiar un enlace sencillo a un doble enlace, y esto puede hacerse de tres formas equivalentes:

Para escribir las estructuras de Lewis de aniones que contienen oxígeno a menudo se requiere resonancia.

Estas tres estructuras de resonancia contribuyen al híbrido de resonancia, que se dibuja con líneas punteadas que representan los dos electrones deslocalizados distribuidos entre los tres enlaces C—O.



Esta representación concuerda con los resultados experimentales: las tres distancias de enlace carbono-oxígeno miden 129 pm, una distancia intermedia entre la longitud del enlace sencillo C—O (143 pm) y la del doble enlace C=O (122 pm).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.6 Escritura de estructuras de resonancia

Escriba las estructuras de resonancia del ion NO_3^-.

Respuesta

Explicación El ion NO_3^- contiene 24 electrones de valencia (5 del átomo de N, 18 de tres átomos de O y uno por la carga 1−). Si colocamos enlaces sencillos y pares solitarios para dar a cada átomo de O un octeto obtendremos una estructura sin un octeto en el átomo de N central. Podemos convertir un par solitario en un doble enlace de tres formas equivalentes, que dan tres estructuras de híbrido de resonancia.

Práctica de resolución de problemas 9.6

La longitud de ambos enlaces nitrógeno-oxígeno en NO_2^- es de 124 pm. Compare esto con las distancias de enlace dadas en la tabla 9.2 para N—O y N═O. Explique cualquier discrepancia.

9.7 COMPUESTOS AROMÁTICOS

El benceno, C_6H_6, es un importante compuesto industrial que ocupa el lugar 16 en la lista de las 25 sustancias químicas producidas en mayor cantidad en Estados Unidos en 1995 (véase la tercera de forros). Es el miembro más simple de una familia muy grande de compuestos llamados **compuestos aromáticos**, los cuales contienen uno o más anillos bencénicos o tipo benceno. La palabra "aromáticos" describe el olor más bien fuerte y a menudo agradable de estos compuestos. El benceno y sus derivados se usan para fabricar plásticos, detergentes, plaguicidas, fármacos y otras sustancias orgánicas.

Resonancia y la estructura del benceno

Para los químicos del siglo XIX, la fórmula molecular del benceno, C_6H_6, implicaba que era un compuesto insaturado porque no tenía la proporción carbono/hidrógeno de los hidrocarburos saturados. Una estructura anular de seis miembros con dobles enlaces alternantes usa todos los electrones de valencia disponibles y da a cada átomo de carbono un octeto de electrones de valencia.

Pero el benceno, por ejemplo, incorpora átomos de bromo por una reacción de sustitución, no una de adición como hacen los alquenos en las mismas condiciones. Un átomo de bromo sustituye a un hidrógeno del benceno para producir bromobenceno, y el hidrógeno desplazado se combina con el átomo de bromo libre para formar bromuro de hidrógeno (HBr).

Reacción de adición:

Reacción de sustitución:

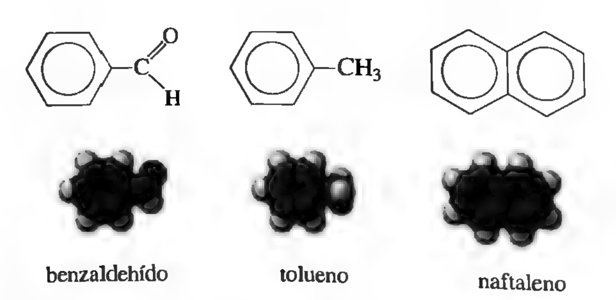
En 1872 Friedrich A. Kekulé propuso que el benceno podía representarse con una combinación de dos estructuras, que ahora llamamos estructuras de resonancia.

Sin embargo, ninguna de estas estructuras de resonancia con enlaces sencillos y dobles alternantes representa con exactitud el benceno. Los datos estructurales experimentales para el benceno indican una molécula plana, simétrica, en la que todos los enlaces carbono-carbono son equivalentes. Cada enlace carbono-carbono mide 139 pm, un valor intermedio entre la longitud de un enlace sencillo C—C (154 pm) y un doble enlace C=C (134 pm). El benceno es un híbrido de resonancia de estas estructuras de resonancia: es una molécula en la que los seis "pares" de electrones de los dobles enlaces sugeridos en realidad están deslocalizados de manera uniforme en todo el anillo.

Cuando no se muestran los átomos de carbono y de hidrógeno, el anillo bencénico suele escribirse como un hexágono con un círculo en medio. Cada esquina del hexágono representa un átomo de carbono y uno de hidrógeno, y cada línea representa un enlace sencillo C—C. El círculo representa los seis electrones deslocalizados distribuidos uniformemente entre todos los átomos de carbono.

en lugar de

Siempre que vea una fórmula con uno o más anillos de carbono con un círculo central, se trata de un compuesto aromático, como el benceno. El benzaldehído y el tolueno son ejemplos de los muchos compuestos aromáticos con grupos funcionales o grupos alquilo enlazados a un anillo aromático. El naftaleno es representativo de un gran grupo de compuestos aromáticos que tienen más de un anillo unido por enlaces carbono-carbono comunes. Los anillos unidos de esta manera se llaman *anillos fusionados*.



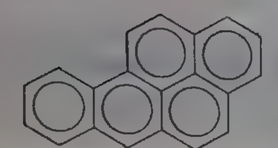
benzaldehído tolueno naftaleno

El benzaldehído se usa en los saborizantes sintéticos para alimentos que confieren sabor a almendras y a cerezas; el tolueno y el benceno elevan el índice de octano de las gasolinas; y el naftaleno es un repelente de polillas.

Ejercicio 9.5 Compuestos aromáticos

El benzo[a]pireno es una sustancia que causa cáncer y se encuentra en el humo de cigarrillo y en el escape de los automóviles.

Ejercicio 9.5 continuación



benzo(α)pireno

(a) Escriba la fórmula estructural del benzo(α)pireno empleando anillos con enlaces sencillos y dobles alternantes.
(b) Escriba la fórmula molecular del benzo(α)pireno.

Ejercicio 9.6 Compuestos aromáticos

Escriba las estructuras de resonancia del naftaleno.

Isómeros constitucionales de compuestos aromáticos

Puesto que el benceno es una molécula plana, puede haber isómeros constitucionales cuando dos o más grupos sustituyen a átomos de hidrógeno del anillo bencénico. Si dos grupos sustituyen a dos átomos de hidrógeno en el anillo bencénico, puede haber tres isómeros constitucionales. Si los dos grupos son metilos, el compuesto es xileno, y se usan los prefijos *orto-*, *meta-* y *para-* para distinguir los tres isómeros.

CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3 CH_3

orto-xileno *meta*-xileno *para*-xileno

Orto indica que hay dos sustituyentes en átomos de carbono adyacentes de un anillo bencénico; *meta* indica que hay dos sustituyentes separados por un átomo de carbono en un anillo bencénico; *para* indica dos sustituyentes separados por dos átomos de carbono en un anillo bencénico.

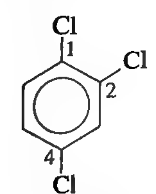
Estos isómeros constitucionales difieren en su punto de fusión, punto de ebullición y densidad.

	orto-xileno	*meta*-xileno	*para*-xileno
Punto de fusión, °C	−25.2	−47.8	13.2
Punto de ebullición, °C	144.5	139.1	138.4
Densidad, g/mL	0.876	0.860	0.857

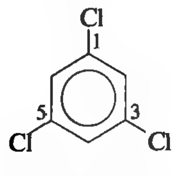
Si hay más de dos grupos unidos al anillo bencénico, es preciso usar números para identificarlos y sus posiciones, como en el caso de los tres triclorobencenos:

Cl 1 Cl 2 3 Cl 4 5 6

1,2,3-triclorobenceno



1,2,4-triclorobenceno



1,3,5-triclorobenceno

No hay otra forma de unir tres átomos de cloro a un anillo bencénico, y sólo se han aislado tres triclorobencenos en el laboratorio.

Ejercicio 9.7 Isómeros constitucionales de compuestos aromáticos

Escriba la fórmula estructural del 1,2,4-trimetilbenceno.

9.8 POLARIDAD DE ENLACES Y ELECTRONEGATIVIDAD

En una molécula como H_2 o F_2, en la que los dos átomos son iguales, los electrones de enlace se comparten equitativamente y el enlace es un **enlace covalente no polar.** En cambio, cuando se enlazan dos átomos distintos los electrones de enlace generalmente se comparten de forma desigual y el resultado es un desplazamiento de los electrones de enlace hacia uno de los átomos. Si el desplazamiento es completo, el enlace es iónico porque se han transferido electrones. Si el desplazamiento es incompleto, se dice que el enlace es un **enlace covalente polar.** Como veremos en los capítulos 10 y 15, la polaridad de los enlaces afecta drásticamente las propiedades de las moléculas.

El problema de desafío conceptual PC-9.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La **electronegatividad** es una medida de la capacidad de un átomo para atraer hacia sí los electrones compartidos de un enlace covalente. En 1932 Linus Pauling propuso el concepto de electronegatividad con base en un análisis de energías de enlace. En la figura 9.8 se muestran los valores de electronegatividad actualmente aceptados.

Los valores de la electronegatividad muestran una tendencia periódica (Figura 9.9). *En general, la electronegatividad aumenta diagonalmente hacia arriba y hacia la derecha de la tabla periódica.* Puesto que los metales normalmente pierden electrones, son los elementos menos electronegativos, y los no metales, que tienden a ganar electrones, son los más electronegativos.

Los valores de electronegatividad de Pauling son números relativos con un valor arbitrario de 4.0 para el flúor, el elemento más electronegativo. El no metal que

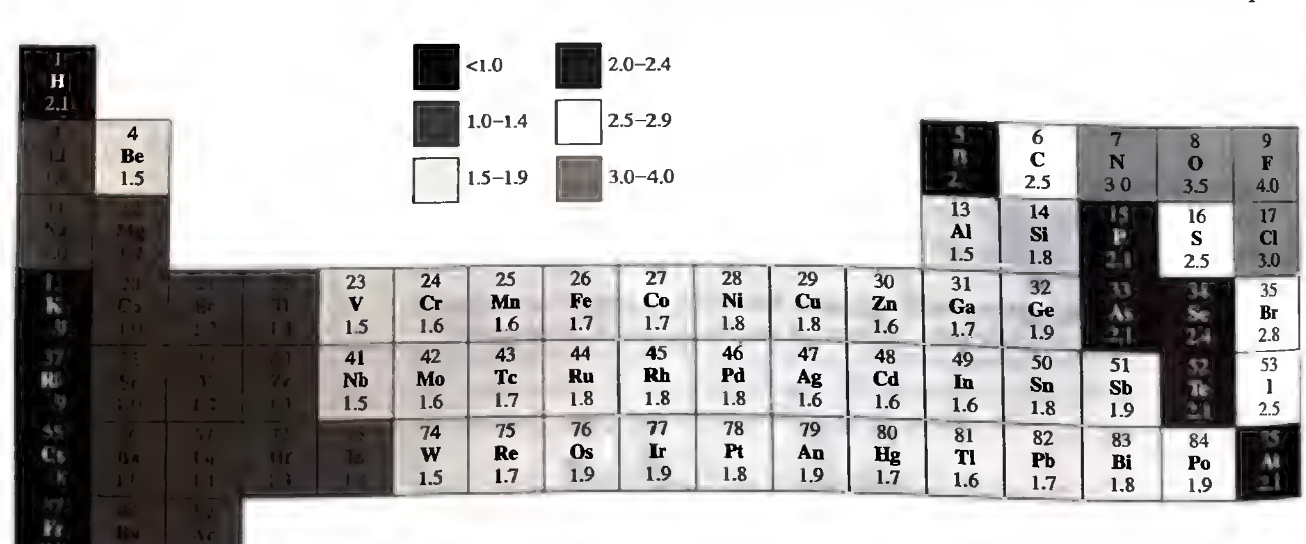


Figura 9.8 Tendencias periódicas en la electronegatividad. Valores de electronegatividad en la tabla periódica.

Retrato de un científico • *Linus Pauling (1901–1994)*

Linus Pauling nació en Portland, Oregon, en 1901, donde creció. Era hijo de un farmacéutico. Obtuvo su grado de licenciatura en ingeniería química del Oregon State College en 1922 y completó su doctorado en química en el California Institute of Technology en 1925. Antes de unirse al Cal Tech, como miembro del profesorado, viajó a Europa donde trabajó brevemente con Erwin Schrödinger y Niels Bohr (véase el Capítulo 8).

En química, Pauling es famoso principalmente por sus trabajos sobre enlaces químicos. Pauling, junto con R. B. Corey, propuso las estructuras secundarias helicoidal y laminar de las proteínas. Por sus teorías de enlace y sus trabajos con las proteínas, Pauling recibió el premio Nobel de Química en 1954. Su libro *La naturaleza del enlace químico* ha influido en varias generaciones de científicos. Poco despues de la Segunda Guerra Mundial, Pauling y su esposa iniciaron una cruzada para limitar el uso de las armas nucleares, la cual rindió frutos al firmarse el tratado de prohibición limitada de pruebas de 1963. Por esta labor Pauling recibió el premio Nobel de la Paz en 1963. Nunca antes una persona había recibido dos premios Nobel no compartidos.

Linus Pauling murió en agosto de 1994, dejando un notable legado de avances científicos y conciencia social que se recordará al vigilar contra las posibles aplicaciones indebidas de la tecnología.

Linus Pauling *(University of Cincinnati)*

tiene la siguiente electronegatividad más alta es el oxígeno con un valor de 3.5, seguido del cloro y el nitrógeno, que tienen el mismo valor de 3.0. Todos los elementos con electronegatividad de 2.5 o más son no metales de la esquina superior derecha de la tabla periódica. En contraste, todos los elementos con electronegatividad de 1.3 o menos son metales de la parte inferior izquierda de la tabla periódica. Suele decirse que estos elementos son los más **electropositivos,** y son los metales que siempre forman compuestos iónicos. Entre estos dos extremos están casi todos los demás metales (en buena parte metales de transición) cuya electronegatividad varía entre 1.4 y 1.9, los metaloides con electronegatividades entre 1.8 y 2.1, y algunos no metales con electronegatividades entre 2.1 y 2.4.

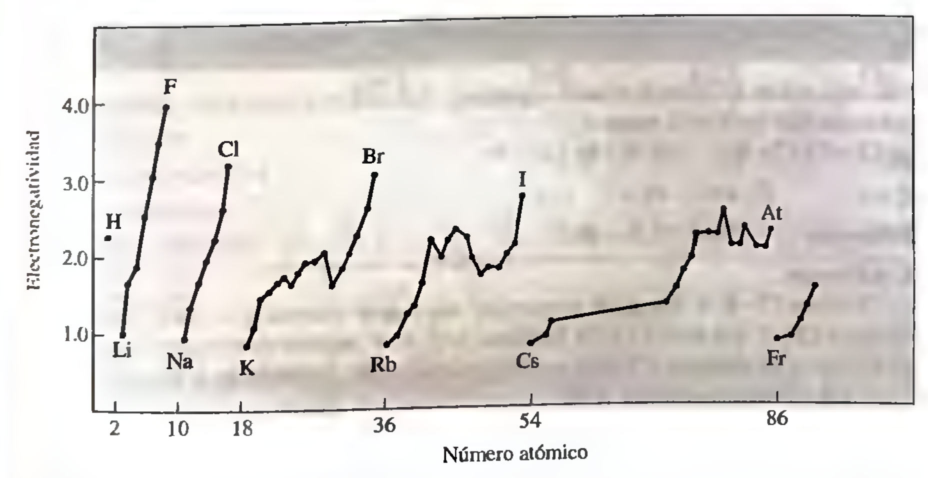


Figura 9.9 Variación de la electronegatividad con el número atómico. Naturaleza periódica de la electronegatividad cuando se traza una gráfica de ésta contra el número atómico.

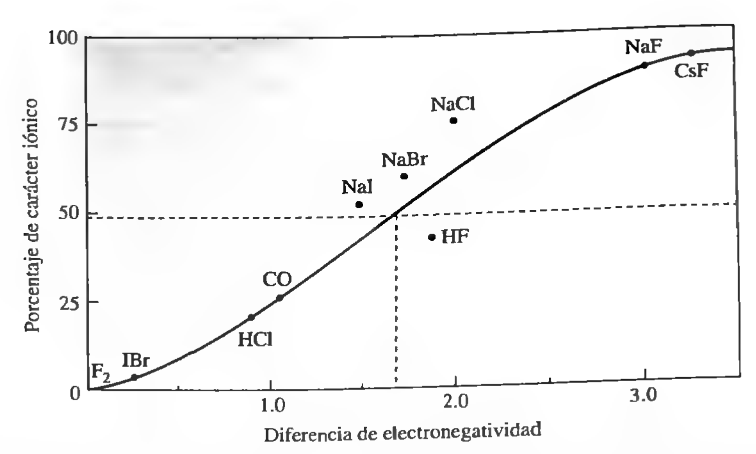


Figura 9.10 Carácter de los enlaces y diferencias de electronegatividad. Relación entre la diferencia de electronegatividad y el porcentaje de carácter iónico de un enlace.

Los valores de electronegatividad son aproximados y sirven primordialmente para predecir la polaridad de los enlaces covalentes. La polaridad de los enlaces se indica escribiendo $\delta+$ junto al átomo menos electronegatividad y $\delta-$ junto al más electronegatividad, donde δ indica una carga parcial. Por ejemplo, el anlace polar HCl del cloruro de hidrógeno se puede representar así:

$$\overset{\delta+}{\text{H}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{Cl}}$$

Todos los enlaces (excepto los que unen átomos idénticos) son polares en mayor o menor grado, y la diferencia en los valores de electronegatividad es una medida cualitativa del grado de polaridad. El cambio de enlaces covalentes no polares a enlaces covalentes ligeramente polares a enlaces covalentes muy polares a enlaces iónicos puede considerarse como un continuo (Figura 9.10). Ejemplos de ello son el H_2 (no polar), HI (ligeramente polar), HF (muy polar) y Na^+Cl^- (iónico). *Cuanto mayor sea la diferencia de electronegatividad entre dos elementos, más iónico será el enlace entre ellos.*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.7 Polaridad de enlaces

Para cada uno de los pares de enlaces siguientes, diga cuál es el más polar e indique los polos parciales positivo y negativo.

(a) Cl—F y Cl—Br (b) Si—Br y C—Br

Respuesta (a) $\overset{\delta+}{\text{Cl}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{F}}$ (b) $\overset{\delta+}{\text{Si}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{Br}}$

Explicación

(a) El enlace Cl—F es más polar porque hay una mayor diferencia de electronegatividad entre Cl y F que entre Cl y Br. El átomo de F es el extremo parcialmente negativo en ClF, pero el átomo de Cl es el extremo parcialmente negativo en ClBr porque el Cl es más electronegativo que el Br.

$$\overset{\delta+}{\text{Cl}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{F}} \quad \text{más polar que} \quad \overset{\delta-}{\text{Cl}}\text{—}\overset{\delta+}{\text{Br}}$$

(b) Si—Br es más polar que C—Br porque el Si es menos negativo que el C, así que la diferencia de electronegatividad es mayor entre Si y Br.

$\delta+\ \delta-$ Si—Br más polar que $\delta+\ \delta-$ C—Br

Práctica de resolución de problemas 9.7

Para cada uno de los pares de enlaces siguientes, decida cuál es el más polar. Para cada enlace polar, indique los polos parciales positivo y negativo.
(a) B—C y B—Cl (b) N—H y O—H

Ejercicio 9.8

(a) Explique por qué el NaCl es un compuesto iónico y no covalente polar.
(b) Explique por qué predeciría que BrF es un compuesto covalente polar, no un compuesto iónico.

Consideremos los elementos del tercer periodo. Encontramos que cambios en la diferencia de electronegatividad causan un importante desplazamiento en las propiedades de los compuestos de estos elementos con el cloro. El tercer periodo inicia con los compuestos iónicos NaCl y $MgCl_2$; ambos son sólidos a temperatura ambiente. Las diferencias de electronegatividad entre el metal y el cloro son de 2.0 y 1.8, respectivamente. El cloruro de aluminio es menos iónico; con una diferencia de electronegatividad de 1.5 entre el aluminio y el cloro de 1.5, el enlace es covalente pero altamente polar. A medida que la electronegatividad aumenta al avanzar por el periodo, el resto de los cloruros de ese periodo —$SiCl_4$, PCl_3 y S_2Cl_2— son compuestos moleculares, con diferencias de electronegatividad cada vez menores entre el no metal y el cloro, de Si a S. La diferencia de electronegatividad decreciente causa una disminución en la polaridad del enlace, de Si—Cl a P—Cl a S—Cl, culminando en una diferencia de electronegatividad de cero en los enlaces Cl—Cl.

	$SiCl_4$	PCl_3	S_2Cl_2	Cl_2
Diferencia de electronegatividad	1.2	0.9	0.5	0.0
Punto de fusión, °C	−68.9	−112	−80	−101.5
Punto de ebullición, °C	57.7	76.0	135.6	−34.0*

*A presión normal

Hay suficiente atracción entre las moléculas como para que $SiCl_4$, PCl_3 y S_2Cl_2 sean líquidos a temperatura ambiente. Por otra parte, las moléculas de cloro no polares no se atraen tan fuertemente, y el cloro es un gas a temperatura ambiente. Las relaciones entre las propiedades, la estructura molecular y la atracción entre las moléculas se tratarán en la sección 10.5.

9.9 ENLACES COVALENTES COORDINADOS: IONES COMPLEJOS Y COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

En la sección 9.4 describimos la formación de BF_3NH_3 y dijimos que ocurría cuando el NH_3 compartía un par solitario con el BF_3. Este tipo de enlace covalente en el que un átomo aporta *ambos* electrones del par compartido se llama **enlace covalente coordinado.** Los átomos de algunos elementos que tienen pares solitarios de electrones, como el nitrógeno, fósforo y azufre, tienden a usar los pares solitarios para formar enlaces covalentes coordinados y así complementar sus enlaces covalentes de par de enlace. Por ejemplo, la formación del ion amonio a partir de amoniaco es el resultado de la formación de un enlace covalente coordinado entre H^+ y el par solitario de electrones del nitrógeno en NH_3:

$$H^+ + :NH_3 \longrightarrow [NH_4]^+$$

enlace covalente coordinado

ion hidrógeno (protón) — amoniaco — ion amonio

Una vez formado el enlace covalente coordinado, es imposible distinguir entre los enlaces N—H equivalentes.

Metales y compuestos de coordinación

Gran parte de la química de los metales de transición *d* tiene que ver con su capacidad para formar enlaces covalentes coordinados. El resultado de la formación de tales enlaces suele ser un **ion complejo,** un ion que tiene varias moléculas o iones conectados a un átomo o ion metálico central mediante enlaces covalentes coordinados. Por ejemplo, el ion níquel^{2+} forma un ion complejo con seis moléculas de agua:

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$$

enlace covalente coordinado

Muchos de los minerales indispensables en la dieta que son metales de transición funcionan como iones complejos (⇐ pág. 105).

Las moléculas o iones enlazados al ion metálico central se llaman **ligandos,** del verbo latino *ligare*, "atar". Cada ligando (en este caso una molécula de agua) tiene uno o más átomos con pares solitarios, y estos átomos se enlazan al átomo o ion metálico mediante enlaces covalentes coordinados. Un ion complejo tiene una carga neta, 2+ en el caso del $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

La carga de un ion complejo está determinada por la carga del ion metálico y de cualesquiera iones negativos que se unan a él. En el $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, los ligandos de agua son neutros, así que la carga del ion complejo es la del ion Ni^{2+}. También hay

iones complejos negativos, por ejemplo, $[NiCl_4]^{2-}$, que consiste en el ion Ni^{2+} coordinado con cuatro iones Cl^-. La carga neta 2− de este ion complejo es el resultado de los 4 Cl^- y el Ni^{2+}: $(4 \times 1-) + (2+) = 2-$.

Los compuestos en los que iones complejos se combinan con iones de carga opuesta (contraiones) para formar compuestos neutros se denominan **compuestos de coordinación.** Esos compuestos suelen tener colores brillantes como sólidos o en solución (véase la Figura 19.14a, pág. 389). La parte de ion complejo de la fórmula de un compuesto de coordinación suele encerrarse en corchetes; los contraiones están afuera de los corchetes, como en la fórmula del compuesto de iones cloruro con el ion complejo $[Ni-(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$. Los dos iones Cl^- compensan la carga 2+ del ion complejo. El $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ es un compuesto iónico análogo al $CaCl_2$, que también contiene un catión 2+ y dos iones Cl^-. En unos cuantos compuestos no se necesitan iones compensadores afuera de los corchetes de un compuesto de coordinación. Por ejemplo, el fármaco anticáncer $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ es un compuesto de coordinación que contiene ligandos NH_3 y Cl^- coordinados a un ion Pt^{2+} central (NH_3 y Cl^+ están dentro de los corchetes). Los dos iones cloruro unidos directamente al ion Pt^{2+} central compensan su carga.

Cuando se usa la palabra "coordinado" en química, como en "los iones cloruro de $[NiCl_4]^{2-}$ están coordinados con el ion níquel", se quiere decir que se han formado enlaces covalentes coordinados.

Ejercicio 9.9 Compuestos de coordinación

En un ion complejo un átomo Cr^{3+} central está unido a dos moléculas de amoniaco, dos de agua y dos iones hidróxido. Dé la fórmula y la carga neta de este ion complejo.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.8 Compuestos de coordinación

Para el compuesto de coordinación $K_3[Fe(CN)_6]$, identifique (a) el ion metálico central; (b) los ligandos; (c) la fórmula y carga del ion complejo y del ion metálico central.

Respuesta

(a) Hierro; (b) Seis iones cianuro, CN^-; (c) $[Fe(CN)_6]^{3-}$

Explicación

(a) El hierro (Fe) es el ion metálico central.
(b) Iones cianuro, CN^-, están coordinados con el ion de hierro central.
(c) La carga de tres iones potasio es $(3 \times 1+) = 3+$. Por lo tanto, la carga compensadora del ion complejo debe ser 3−, y surge de la carga 6− de seis iones cianuro $(6 \times 1- = 6-)$ combinada con la carga 3+ del ion de hierro(III) central: $(6-) + (3+) = 3-$.

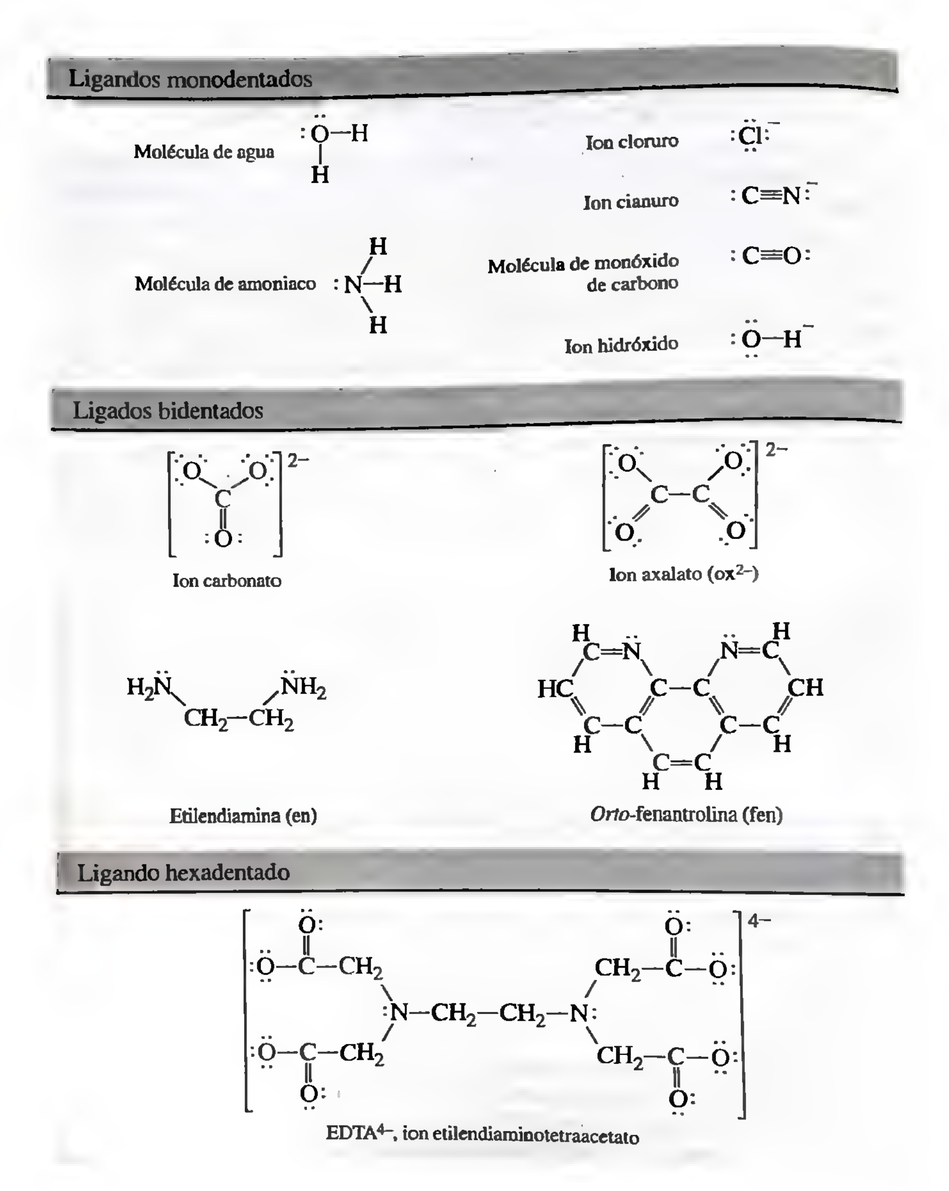
Práctica de resolución de problemas 9.8

Para el compuesto de coordinación $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, identifique (a) el contraión; (b) el ion metálico central; (c) los ligandos; (d) la fórmula y la carga del ion complejo.

Ejercicio 9.10 Compuestos de coordinación

El $CaCl_2$ y el $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ tienen el mismo tipo de fórmula, MCl_2. Dé la fórmula de un compuesto iónico simple (no de coordinación) que tenga una fórmula análoga a la de $K_2[NiCl_4]$.

Figura 9.11 Ligandos monodentados y ligandos quelatantes bidentados y hexadentados. Algunos ligandos monodentados y quelatantes comunes. Los ligandos quelatante comparten dos o más pares de electrones con el átomo de metal central.



Ligandos y número de coordinación

El número de enlaces covalentes coordinados entre los ligandos y el ion metálico central es el **número de coordinación** del ion metálico, y suele ser 2, 4 o 6.

Número de coordinación	Ejemplos
2	$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[AuCl_2]^-$
4	$[NiCl_4]^{2-}$, $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$
6	$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$

Los ligandos como H_2O, NH_3 y Cl^- que sólo forman un enlace covalente coordinado con el metal se clasifican como ligandos **monodentados** (que tienen un solo diente). Así, el NH_3 es un ligando "con un solo diente". En la figura 9.11 se muestran varios ligandos monodentados comunes.

Algunos ligandos pueden formar dos o más enlaces covalentes coordinados con el mismo ion metálico porque tienen dos o más átomos con pares solitarios separados por varios átomos intermedios. Éstos se llaman ligandos **bidentados.** Un buen ejemplo es el ligando bidentado 1,2-diaminoetano ($H_2NCH_2CH_2NH_2$), comúnmente llamado etilendiamina y abreviado *en*. Cuando pares solitarios de electrones de ambos átomos de nitrógeno de *en* se coordinan con un ion metálico, se forma un anillo estable de cinco miembros (Figura 9.12). Observe que el Co^{3+} tiene un número de coordinación de 6 en este ion complejo.

La palabra "quelatante", derivada del vocablo griego *chele*, "garra", describe la forma parecida a una pinza en que un ligando puede sujetar un ion metálico. Algunos **ligandos quelatantes** se muestran en la figura 9.11.

Las reglas de nomenclatura de los compuestos de coordinación se dan en el apéndice E.3.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 9.9 Agentes quelatantes

Dos ligandos etilendiamina y dos iones cloruro forman un ion complejo con Co^{3+}.
(a) Escriba la fórmula de este ion complejo.
(b) ¿Qué número de coordinación tiene el ion Co^{3+}?
(c) Escriba la fórmula del compuesto de coordinación formado por contraiones Cl^- y el ion complejo Co^{3+}.

Respuesta
(a) $[Co(en)_2Cl_2]^+$; (b) Seis; (c) $[Co(en)_2Cl_2]Cl$.

Explicación
(a) La etilendiamina es un ligando neutral, cada ion cloruro es 1−, y el cobalto tiene una carga 3+. La carga del ion complejo es 2(0) + 2(1−) + (3+) = 1+.
(b) El número de coordinación es seis porque hay seis enlaces covalentes coordinados con el ion Co^{3+} central: dos de cada etilendiamina bidentada y uno de cada ion cloruro monodentado.
(c) La carga 1+ del ion complejo requiere un contraión cloruro 1−: $[Co(en)_2Cl_2]Cl$.

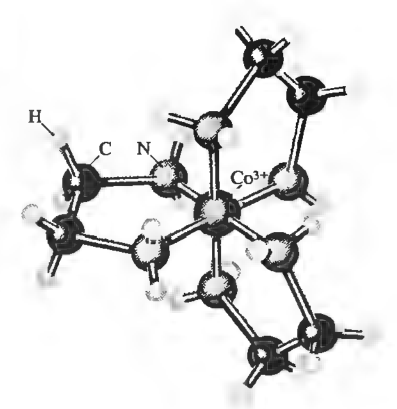


Figura 9.12 **El ion complejo $[Co(en)_3]^{3+}$.** El ion cobalto (Co^{3+}) forma un complejo de coordinación con tres ligandos etilendiamina.

Práctica de resolución de problemas 9.9

El anión dimetilglioximato (se abrevia DMG),

```
CH3C—CCH3
   ‖   ‖
HO—N   N—O⁻
```

es un ligando bidentado que se usa para detectar la presencia de níquel porque reacciona con Ni^{2+} para formar un hermoso sólido rojo con un número de coordinación de cuatro (Figura 9.14b). El DMG se coordina con Ni^{2+} con los pares solitarios de los átomos de nitrógeno.
(a) ¿Cuántos iones DMG se necesitan para satisfacer un número de coordinación de cuatro en el ion Ni^{2+} central?
(b) ¿Qué carga neta hay después de la coordinación?
(c) ¿Cuántos átomos hay en los anillos formados por DMG y Ni^{2+}?

PRÁCTICA QUÍMICA

Lavado de dinero

Necesitará lo siguiente para realizar el experimento:

- dos vasos de vidrio o plástico con una capacidad de unos 50 mL de líquido.
- unos 30 o 40 mL de vinagre casero
- unos 30 o 40 mL de amoniaco casero
- un centavo de cobre

Coloque el centavo en un vaso y añada 30 o 40 mL de vinagre para limpiar la superficie del centavo. Deje la moneda en el vinagre hasta que su superficie esté más limpia (rojo-cobrizo) que antes (color cobre oscuro). Tire el vinagre y lave bien el centavo con agua corriente.

Coloque el centavo en el otro vaso y añada 30 o 40 mL de amoniaco casero. Observe el color de la solución a lo largo de varias horas.

1. ¿Qué le sucedió al centavo en la solución de amoniaco?
2. ¿Qué le sucedió a la solución de amoniaco?
3. Interprete lo que vio que le sucedía a la solución en la nanoescala, citando observaciones para apoyar sus conclusiones.
4. ¿Qué se necesita para formar un ion complejo?
5. ¿Están presentes todos estos tipos de reactivos en la solución en este experimento? Si así es, identifíquelos.
6. ¿Cómo aplican los términos "ligando", "ion metálico central" y "complejo de coordinación" a su experimento?
7. Trate de escribir la fórmula de un ion complejo que podría formarse en este experimento.

Algunos productos caseros que contienen EDTA. *(C. D. Winters)*

Verifique la etiqueta del envase de su champú. Es probable que mencione al EDTA disódico como ingrediente. El EDTA en este caso tiene una carga 2− porque dos de los cuatro grupos de ácido orgánico han perdido un H^+, pero el $EDTA^{2-}$ de todos modos se coordina con iones metálicos en el champú.

Ejercicio 9.11 Iones quelatantes y complejos

El ion oxalato forma un ion complejo con Mn^{2+} coordinándose en los pares solitarios del oxígeno (ver Figura 9.11).
(a) ¿Cuántos iones oxalato se necesitan para satisfacer un número de coordinación de seis en el ion Mn^{2+} central?
(b) ¿Qué carga tiene este ion complejo?
(c) ¿Cuántos átomos hay en los anillos que se forman entre el ligando y el ion metálico central?

En el caso de los metales que muestran un número de coordinación de seis, un ligando especialmente efectivo es el ion **hexadentado** etilendiaminotetraacetato (se abrevia EDTA, Figura 9.11) que encapsula y secuestra firmemente iones metálicos. El EDTA tiene seis átomos donadores de pares solitarios (dos átomos de O y cuatro de N) que pueden coordinarse con un solo ion metálico, por lo que $EDTA^{4-}$ es un excelente ligando quelatante. A menudo se añade EDTA a los aderezos para ensalada y champúes para eliminar trazas de iones metálicos de la solución, porque de otro modo esos iones podrían acelerar la oxidación de los aceites del producto. Sin $EDTA^{4-}$ como capturador de iones metálicos, el aderezo o champú pronto se enranciarían.

Otro uso del $EDTA^{4-}$ es en los limpiadores para baño, donde elimina depósitos de $CaCO_3$ y $MgCO_3$ insolubles causados por aguas duras quelatando los iones Ca^{2+} y Mg^{2+} que entonces pueden eliminarse enjuagando. El EDTA también se usa en el tratamiento del envenenamiento por plomo y mercurio en virtud de su capacidad para secuestrar esos metales y coadyuvar a su eliminación del organismo (Figura 9.13).

Los compuestos de coordinación de los metales de transición *d* a menudo son coloridos, y los colores de los complejos de un ion de metal de transición dado dependen tanto del ion metálico como del ligando (Figura 9.14). Muchos compuestos de coordinación de metales de transición se usan como pigmentos en pinturas y colorantes. Por ejemplo, el azul de Prusia, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$, un compuesto azul profundo conocido desde hace cientos de años, es el "agente azulante" del blanqueador para ropa y de los planos azules de ingeniería.

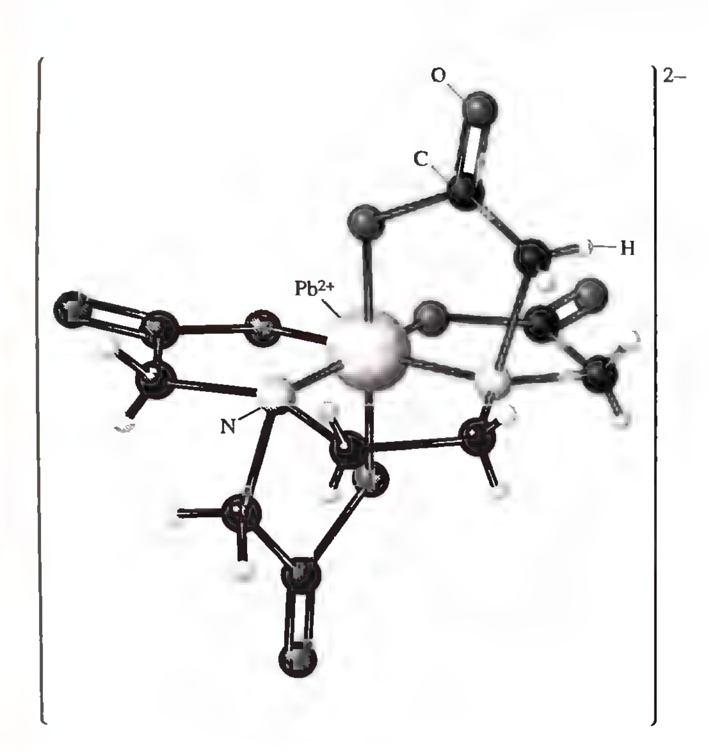
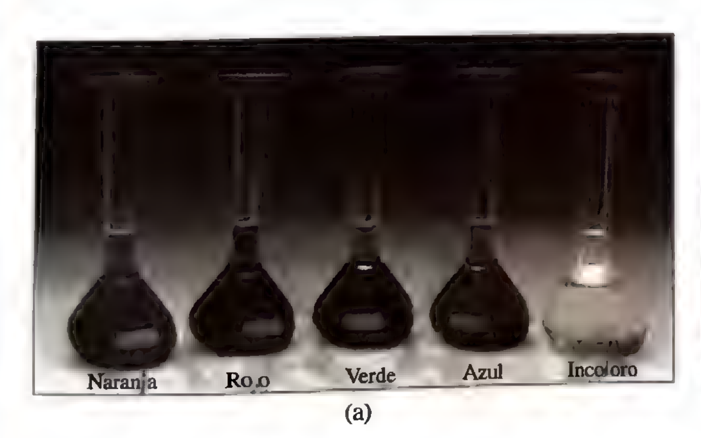


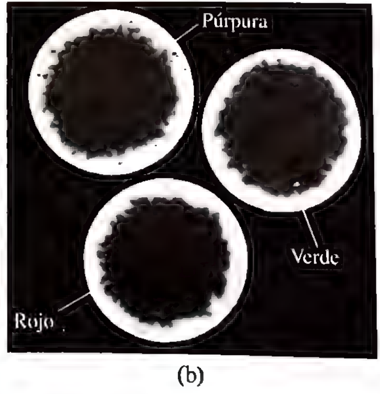
Figura 9.13 Ion complejo Pb^{2+}-EDTA. Estructura del quelato que se forma cuando el anión $EDTA^{4-}$ forma un complejo con Pb^{2+}.

Ejercicio 9.12 Iones complejos

El azul de Prusia contiene dos iones hierro. ¿Qué carga tiene el hierro de (a) el ion complejo $[Fe(CN)_6]^{4-}$? (b) el ion hierro que no está en la esfera de coordinación?



(a)



(b)

Figura 9.14 Color de compuestos de metales de transición. (a) Soluciones acuosas concentradas de los nitratos que contienen iones de metal de transición hidratados de (izquierda a derecha) Fe^{3+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} y Zn^{2+}. (b) Los colores de los complejos de un ion de metal de transición dado dependen de los ligandos. Todos los complejos que se muestran aquí contienen el ion Ni^{2+}. El sólido verde es $[Ni(H_2O)_6](NO_3)_2$; el sólido púrpura es $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$; el sólido rojo es Ni(dimetilglioximato)$_2$.

Los compuestos de coordinación y la vida

La sangre azul del congrejo herradura se usa para detectar contaminación bacteriana de fármacos.

La química bioinorgánica, el estudio que aplica los principios químicos a los iones y compuestos inorgánicos de los sistemas biológicos, es un campo en rápido crecimiento, centrado principalmente en los compuestos de coordinación. La razón es que la existencia de los sistemas vivos depende de muchos compuestos de coordinación en los que los iones metálicos forman quelatos con los átomos de nitrógeno de las proteínas y sobre todo de las enzimas. Las proteínas que contienen cobre, por ejemplo, confieren a la sangre de los cangrejos, langostas y caracoles su color azul, además de que transportan oxígeno.

En los seres humanos, el oxígeno molecular (O_2) es transportado por la hemoglobina, una proteína muy grande (con peso molecular de unas 68,000 uma) de los glóbulos rojos. La hemoglobina es azul pero se vuelve roja cuando se oxigena. Es por esto que la sangre arterial es roja (alta concentración de O_2) y la sangre de las venas toma un tinte azuloso (baja concentración de O_2).

Una molécula de hemoglobina transporta cuatro moléculas de O_2, cada una de las cuales forma un enlace covalente coordinado con un ion Fe^{2+}. El ion Fe^{2+} está en el centro de una de las partes no proteínicas de la molécula que consiste en cuatro anillos enlazados que contienen nitrógeno (Figura 9.15). Ligado de este modo, el oxígeno molecular es llevado a todas las células donde se libera según sea necesario rompiendo el enlace $Fe—O_2$.

Es curioso (y afortunado) que el N≡N no se comporte químicamente como el C≡O.

Otras sustancias que pueden donar un par de electrones también se pueden enlazar con el Fe^{2+} de la hemoglobina. El monóxido de carbono es un ejemplo, y como ligando forma un enlace Fe^{2+}—monóxido excepcionalmente fuerte, casi 200 veces más fuerte que el enlace $O_2—Fe^{2+}$. Por ello, cuando una persona respira CO, éste desplaza al O_2 de la hemoglobina e impide que los glóbulos rojos transporten oxígeno. El efecto inicial es una somnolencia, pero si la inhalación de CO continúa las células privadas de oxígeno dejan de funcionar y la persona se asfixia y muere.

También se encuentran estructuras similares a la de la hemoglobina en otros compuestos de importancia biológica, incluidos algunos de naturaleza tan diversa como la mioglobina, la clorofila y la vitamina B_{12}. La mioglobina, al igual que la hemoglobina, contiene Fe^{2+} y transporta y almacena oxígeno molecular, principalmente en los músculos. En la clorofila un ion Mg^{2+} ocupa la posición que el hierro ocupa en la hemoglobina. En el centro de una molécula de vitamina B_{12} hay un ion Co^{3+} enlazado al mismo tipo de grupo. La vitamina B_{12} es el único uso que se conoce del cobalto en la dieta, pero lo convierte en un mineral indispensable (⇐ *pág. 105*).

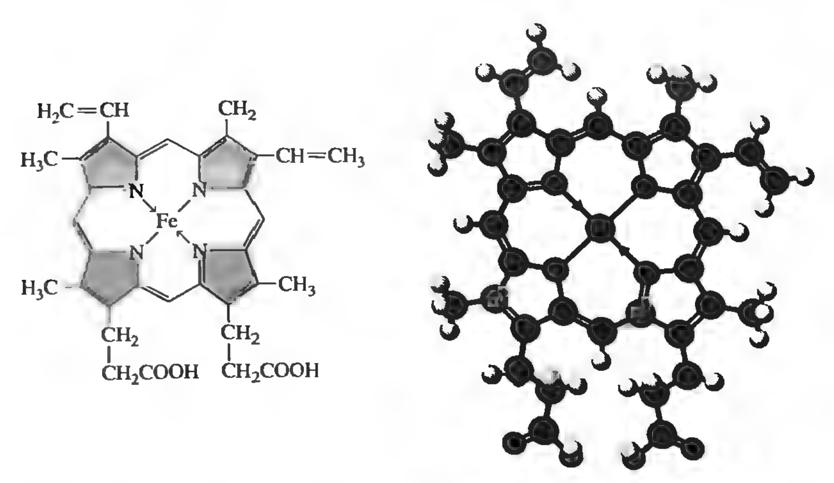


Figura 9.15 **Fe^{2+} en hemoglobina.** El Fe^{2+} se coordina con cuatro átomos de nitrógeno de la hemoglobina.

La necesidad del cinc en la dieta apenas se estableció en la década de 1980. El cinc, en forma de iones Zn^{2+}, es indispensable para el funcionamiento de varios cientos de enzimas, incluidas las que catalizan la ruptura de los enlaces P—O—P del trifosfato de adenosina (ATP), un importante compuesto que libera energía en las células (← *pág. 291*).

El cobre ocupa el tercer lugar entre los iones de metales de transición con importancia biológica en los seres humanos, detrás únicamente del hierro y el cinc. Aunque generalmente excretamos cualquier exceso de cobre en la dieta, un defecto genético causa el mal de Wilson, una condición en la que se acumula Cu^{2+} en el hígado y el cerebro. Por fortuna, el mal de Wilson puede tratarse administrando agentes quelatantes que coordinan los iones Cu^{2+} en exceso, que entonces se excretan sin problema.

Problema sinóptico

El ácido salicílico, $C_7H_6O_3$, es el compuesto inicial para la síntesis de aspirina (ácido acetilsalicílico). La molécula de ácido salicílico consiste en un anillo bencénico en el que dos átomos de hidrógeno adyacentes han sido sustituidos, uno por un grupo funcional alcohol (—OH) y el otro por un grupo funcional ácido carboxílico.

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

(a) Escriba la fórmula estructural del ácido salicílico.

(b) Enumere los enlaces C—H, O—H, C—O y C═O del ácido salicílico en orden de menor a mayor longitud de enlace y también de menor a mayor fuerza del enlace.

(c) Ordene los siguientes enlaces del ácido salicílico de menor a mayor polaridad del enlace: C—O, C—H, C—C y O—H.

(d) La disociación del ácido salicílico forma iones H^+ y salicilato. Escriba la fórmula estructural del ion salicilato.

(e) La aspirina (ácido acetilsalicílico) se sintetiza haciendo reaccionar ácido salicílico con ácido acético (CH_3CO_2H).

O
‖
C—OH
—O—C—CH₃
‖
O

Ácido acetilsalicílico

Encierre en un círculo la porción de la molécula de ácido acetilsalicílico que provino del (i) ácido salicílico, (ii) ácido acético.

(f) El hierro(III) forma un compuesto de coordinación púrpura con los iones salicilato, [Fe(salicilato)$_3$]. El anión salicilato es un ligando bidentado que proporciona pares solitarios del átomo de O del grupo alcohol y de un átomo de O del antiguo grupo ácido (ver partida (a)). Escriba la fórmula estructural de [Fe(salicilato)$_3$] y dé el número de coordinación del Fe^{3+} en este compuesto.

(g) Explique el hecho de que no haya carga neta en [Fe(salicilato)$_3$].

(h) El ion salicilato es un ejemplo de híbrido de resonancia. Escriba dos estructuras de Lewis que contribuyan a este híbrido de resonancia.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- reconocer los distintos tipos de enlaces covalentes (Secciones 9.1–9.4, 9.9).
- usar estructuras de Lewis para representar los diferentes tipos de enlaces covalentes en moléculas y iones covalentes (Secciones 9.1–9.4).
- describir los enlaces múltiples en alquenos y alquinos (Sección 9.3).
- explicar por qué hay excepciones a la Regla del octeto (Sección 9.4).
- predecir la longitud de los enlaces con base en tendencias periódicas de los radios atómicos (Sección 9.5).
- relacionar la fuerza de los enlaces con su longitud (Sección 9.5).
- explicar la isomería *cis-trans* en los alquenos (Sección 9.5).
- usar estructuras de resonancia para modelar enlaces múltiples en moléculas y iones poliatómicos como O_3, C_6H_6 y CO_3^{2-} (Sección 9.6).
- describir los enlaces y la isomería constitucional en los compuestos aromáticos (Sección 9.7).
- predecir la polaridad de un enlace con base en las tendencias de electronegatividad (Sección 9.8).
- explicar los enlaces covalentes coordinados de los ligandos en los compuestos y complejos de coordinación (Sección 9.9).
- dar ejemplos de compuestos de coordinación y de sus usos (Sección 9.9).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

alcanos *(9.2)*
alquenos *(9.3)*
alquinos *(9.3)*
bidentado *(9.9)*
cicloalcanos *(9.2)*
compuestos aromáticos *(9.7)*
compuestos de coordinación *(9.3, 9.9)*
dímeros *(9.4)*
doble enlace *(9.3)*
electronegatividad *(9.8)*
electrones de enlace *(9.2)*
electrones deslocalizados *(9.6)*
electrones no de enlace *(9.2)*
elementos electropositivos *(9.8)*
enlace covalente *(9.1)*
enlace covalente coordinado *(9.9)*
enlace covalente no polar *(9.8)*
enlace covalente polar *(9.8)*
enlace covalente sencillo *(9.2)*
estereoisometría *(9.5)*
estructura de Lewis *(9.2)*
estructura de resonancia *(9.6)*
hexadentado *(9.9)*
híbrido de resonancia *(9.6)*
hidrocarburos insaturados *(9.3)*
hidrocarburos saturados *(9.2)*
ion complejo *(9.9)*
isomería cis-trans *(9.5)*
isómero cis *(9.5)*
isómero trans *(9.5)*
ligando quelatante *(9.9)*
ligandos *(9.9)*
longitud del enlace *(9.5)*
monodentado *(9.9)*
número de coordinación *(9.9)*
pares solitarios *(9.2)*
radicales libres *(9.4)*
Regla del octeto *(9.2)*
triple enlace *(9.3)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-9.A. ¿Qué deficiencia aceptan los químicos al escribir la fórmula del dióxido de silicio como $(SiO_2)_n$, aunque escriben la del dióxido de carbono como CO_2?

PC-9.B. Sin consultar la tabla periódica, sugiera cómo podría predecir la forma en que cambia la electronegatividad de los elementos con base en la composición de sus átomos.

PC-9.C. ¿Cómo refutaría la afirmación "No existen enlaces iónicos, sólo enlaces covalentes polares"?

Preguntas de repaso

1. Explique las diferencias entre un enlace iónico y uno covalente.
2. ¿Qué tipo de enlace (iónico o covalente) predeciría para los productos de las siguientes combinaciones de elementos?
   (a) Na + Br_2 (c) Ca + Cl_2
   (b) C + O_2 (d) N_2 + H_2
3. ¿Qué características deben tener los átomos A y B si pueden formar un enlace covalente A—B?
4. Los compuestos de boro a menudo no obedecen la Regla del octeto. Ilustre esto con BCl_3. Muestre cómo la molécula puede obedecer la Regla del octeto formando un enlace covalente coordinado con NH_3.
5. Indique la diferencia entre alcanos, alquenos y alquinos dibujando la fórmula estructural de un compuesto de cada clase que contenga tres átomos de carbono.
6. Remítase a la tabla 9.1 y conteste lo siguiente:
   (a) ¿Alguna molécula con más de ocho electrones de valencia tiene un elemento del segundo periodo como átomo central?
   (b) ¿Cuántos pares de enlace y pares solitarios como máximo rodean al átomo central en cualquiera de esas moléculas?
7. Si bien el azufre forma los compuestos SF_4 y SF_6, no se forman compuestos equivalentes con oxígeno, OF_4 u OF_6. Explique por qué.
8. ¿Cuál de las siguientes moléculas tiene un número impar de electrones de valencia: NO_2, SCl_2, NH_3 y NO_3?
9. Considere las siguientes estructuras para el ion formiato, HCO_2^-. Designe cuáles dos son estructuras de resonancia y cuál es equivalente a una de las estructuras de resonancia.

(a) [:Ö—C=Ö: (H en C)]⁻ (c) [:Ö—C=O: (H en C)]⁻

(b) [:Ö=C—Ö: (H en C)]⁻

10. Considere una serie de moléculas en las que el átomo de C está unido a átomos de elementos del segundo periodo: C—O, C—F, C—N, C—C y C—B. Ordene esos enlaces de menor a mayor longitud.
11. ¿Qué tendencias hay en la longitud de enlace y la energía de enlace para una serie de enlaces relacionados, digamos enlaces C—C sencillos, dobles y triples?
12. ¿Por qué no es posible la isomería *cis-trans* en los alquinos?
13. Defina y dé un ejemplo de enlace covalente polar. Dé un ejemplo de enlace no polar.
14. Defina las siguientes palabras o frases y dé un ejemplo de cada una.
   (a) Compuesto de coordinación (b) Ion complejo
   (c) Ligando (d) Quelato (e) Ligando bidentado

Estructuras de Lewis

15. ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada una de estas moléculas o iones?
   (a) CCl_4 (b) H_2F^+ (c) HCN (d) NH_2^-
16. ¿Cuántos electrones de valencia tiene cada una de estas moléculas o iones?
   (a) PH_4^+ (b) SiH_4 (c) CS_2 (d) OH^-
17. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas o iones de la pregunta 15.
18. Escriba estructuras de Lewis para las moléculas o iones de la pregunta 16.
19. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones:
   (a) $SiCl_4$ (b) ClO_3^- (c) HOCl (d) SO_3^{2-}
20. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones:
   (a) ClF (b) H_2Se (c) BF_4^- (d) PO_4^{3-}
21. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas:
   (a) $CHClF_2$, uno de muchos clorofluorocarbonos que se han usado en refrigeración
   (b) Metanol, CH_3OH
   (c) Metilamina. CH_3NH_2
22. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones:
   (a) CH_3Cl (b) SiO_4^{4-} (c) PH_4^+ (d) C_2H_6
23. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas:
   (a) Ácido fórmico, HCO_2H, en el que el acomodo de los átomos es

```
      O
      |
  H—C—O—H
```

   (b) Acetonitrilo, CH_3CN
   (c) Cloruro de vinilo, CH_2CHCl, la molécula con la que se producen los plásticos PVC.
24. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas:
   (a) Tetrafluoroetileno, C_2F_4, la molécula a partir de la cual se elabora el teflón.
   (b) Acrilonitrilo, CH_2CHCN, la molécula a partir de la cual se elabora el orlón.
25. ¿Cuáles de las siguientes son estructuras de Lewis correctas y cuáles son incorrectas? Explique el error en las incorrectas.

(a) :N=N̈: — N_2

(b) :Ö—C̈l—Ö: (con :Ö: arriba) — ClO_3^-

(c) :C̈l—N̈—C̈l: (con :C̈l: abajo) — NCl_3

(d) H—C(H)(H)—Ö—C(H)(H)—H — $(CH_3)_2O$

(e) H—N̈(H)(H)—H — NH_4^+

26. ¿Cuáles de las siguientes son estructuras de Lewis correctas y cuáles son incorrectas? Explique el error en las incorrectas.

(a) F :Ö: F — OF_2

(b) :O≡O: — O_2

(c) :C̈l—C—C̈l: (con Ö: doble enlace arriba) — CCl_2O

(d) H :C̈: H :C̈l: (con H arriba) — CH_3Cl

(e) :Ö—N=Ö: — NO_2^-

Enlaces en hidrocarburos

27. Escriba las fórmulas estructurales de todos los compuestos de cadena ramificada que tengan la fórmula molecular C_4H_{10}.
28. Escriba las fórmulas estructurales de todos los compuestos de cadena ramificada que tengan la fórmula molecular C_6H_{14}.
29. Escriba fórmulas estructurales de dos alquenos de cadena lineal que tengan la fórmula C_5H_{10}. ¿Son las únicas estructuras que cumplen con estas especificaciones?
30. El C_4H_8 tiene cinco fórmulas estructurales diferentes: dibújelas. [*Sugerencia:* Considere todas las estructuras lineales, ramificadas y anulares posibles.]

Excepciones a la Regla del octeto

31. Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas o iones.
(a) BrF_3 (b) I_3^- (c) XeF_4
32. Escriba la estructura de Lewis de cada una de las siguientes moléculas o iones.
(a) BrF_5 (b) SeF_6 (c) IBr_2^-
33. ¿Cuáles de los siguientes elementos pueden formar compuestos con cinco o seis pares de electrones de valencia alrededor de sus átomos?
(a) C (d) Se
(b) Be (e) Cl
(c) O (f) Xe
34. ¿Cuáles de los siguientes elementos pueden formar compuestos con cinco o seis pares de electrones de valencia alrededor de sus átomos?
(a) N (d) F
(b) P (e) Ge
(c) Sn (f) B
35. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones.
(a) $AsCl_5$ (b) BCl_3 (c) PF_6^-
36. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones.
(a) $GeCl_2$ (b) ICl_4^- (c) XeF_2

Propiedades de los enlaces

37. De cada par de enlaces, prediga cuál será el más corto.
(a) Si—N o P—O
(b) Si—O o C—O
(c) C—F o C—Br
(d) El enlace C═C o el C≡N del acrilonitrilo, $H_2C{=}CH{-}C{\equiv}N$
38. De cada par de enlaces, prediga cuál será el más corto.
(a) B—Cl o Ga—C (c) P—S o P—O
(b) C—O o Sn—O (d) El enlace C═C o el C═O de la acroleína

```
H2C=CH—C=O
        |
        H
```

39. Compare los enlaces nitrógeno-nitrógeno de la hidracina, N_2H_4, y del "gas de la risa", N_2O. ¿En cuál molécula el enlace nitrógeno-nitrógeno es más corto? ¿En cuál deberá ser más fuerte el enlace nitrógeno-nitrógeno?
40. Considere los enlaces carbono-oxígeno del formaldehído, H_2CO y del monóxido de carbono, CO. ¿En cuál molécula es más corto el enlace carbono-oxígeno? ¿En cuál se requerirá más energía para romper ese enlace?
41. Ordene los siguientes enlaces del más largo al más corto: C—C, O═O, C═C y C═O.
42. Ordene los siguientes enlaces del más fuerte al más débil: C═C, N≡N, C═N y C≡N.
43. Escriba los isómeros *cis* y *trans* del 2-penteno.
44. En cada caso, diga si existen isómeros *cis* y *trans* o no. Si existen, escriba fórmulas estructurales de los dos isómeros y rotúlelas *cis* o *trans*.
(a) Br_2CH_2 (c) $CH_3CH{=}CHCH_3$
(b) $CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH_3$ (d) $CH_2{=}CHCH_2CH_3$
45. ¿Cuáles de las moléculas que siguen pueden tener isómeros *cis* y *trans*? Para las que puedan, escriba las fórmulas estructurales de los dos isómeros y rotúlelas *cis* o *trans*. Para las que no puedan tener esos isómeros, explique por qué no.
(a) $CH_3CH_2BrC{=}CBrCH_3$ (d) $CH_3ClC{=}CHCH_3$
(b) $(CH_3)_2C{=}C(CH_3)_2$ (e) $(CH_3)_2C{=}CHCH_3$
(c) $CH_3CH_2IC{=}ClCH_2CH_3$
46. Se dan las fórmulas estructurales de los siguientes alquenos *cis* o *trans*.

```
Cl
|
C=C—CH3
|  |
H  Cl
```

(a) *trans*-1,2-dicloropropeno

```
    H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |
H—C—C=C—C—C—H
    |        |  |
    H        H  H
```

(b) *cis*-2-penteno

```
    H  H  H  H  H  H
    |  |  |  |  |  |
H—C—C—C=C—C—C—H
    |  |        |  |
    H  H        H  H
```

(c) *cis*-3-hexeno

```
       H
       |
CH3—C=C—CH2—CH2—CH3
          |
          H
```

(d) *trans*-2-hexeno

Escriba la fórmula estructural del
(a) *cis*-1,2-dicloropropeno (c) *trans*-3-hexeno
(b) *trans*-2-penteno (d) *cis*-2-hexeno

Resonancia

47. Escriba estructuras de resonancia para NO_2^-. Prediga un valor para la longitud del enlace N—O, con base en las longitudes de enlace que se dan en la tabla 9.2, y explique su respuesta.
48. Las siguientes moléculas tienen dos o más estructuras de resonancia. Escriba todas las estructuras de resonancia de cada molécula.

(a) Ácido nítrico,

```
         O
        //
H—O—N
        \
         O
```

(b) Óxido nitroso (gas de la risa), N≡N—O.

49. Las siguientes moléculas o iones tienen dos o más estructuras de resonancia. Escriba todas las estructuras de resonancia de cada molécula o ion.
(a) SO_3 (b) SCN^-

50. Compare las longitudes del enlace carbono-oxígeno en el ion formiato, HCO_2^-, y en el ion carbonato, CO_3^{2-}. ¿En cuál ion es más largo el enlace? Explique brevemente.

51. Compare las longitudes del enlace nitrógeno-oxígeno en NO_2^+ y en NO_3^-. ¿En cuál ion es más largo el enlace? Explique brevemente.

52. Escriba la fórmula estructural del 1,2-diyodobenceno (también llamado *orto*-diyodobenceno). Escriba también las fórmulas estructurales de los isómeros *meta-* y *para-*.

53. Escriba las estructuras de resonancia del siguiente compuesto, adenina, que es la porción de base orgánica nitrogenada del ATP (trifosfato de adenosina).

NH₂ — adenina (estructura: C, N, C, N, C, N, C, H, H, H)

Electronegatividad y polaridad de enlace

54. Ordene los siguientes elementos del menos electronegativo al más electronegativo: Na, O, P, K y N.

55. Ordene los siguientes elementos del menos electronegativo al más electronegativo: Si, F, S, Ga y Ca.

56. Dados los enlaces C—N, C—H, C—Br y S—O,
(a) diga cuál átomo en cada uno es el más electronegativo.
(b) diga cuál de estos enlaces es el más polar.

57. En cada par de enlaces, indique el más polar, y use $\delta+$ y $\delta-$ para mostrar la dirección de la polaridad en cada enlace.
(a) C—O y C—N
(b) B—O y P—S
(c) P—H y P—N
(d) B—H y B—I

58. La molécula que sigue es la urea, un compuesto que se usa en plásticos y fertilizantes.

$$\mathrm{H_2\ddot{N}—C(=\ddot{O}:)—\ddot{N}H_2}$$

(a) Cuáles enlaces de esta molécula son polares, y cuáles no?
(b) ¿Cuál es el enlace más polar de la molécula? ¿Cuál átomo es el extremo parcialmente negativo de ese enlace?

59. La molécula que sigue es la acroleína, materia prima para ciertos plásticos.

$$\mathrm{H—C(H)=C(H)—C(H)=\ddot{O}:}$$

(a) ¿Cuáles enlaces de esta molécula son polares, y cuáles no?
(b) ¿Cuál es el enlace más polar de la molécula? ¿Cuál átomo es el extremo parcialmente negativo de ese enlace?

Compuesto de coordinación

60. En un ion complejo un átomo central de rutenio (Ru(II)) está enlazado con seis moléculas de amoniaco. Dé la fórmula y la carga neta de este ion. Balancee la carga neta con iones cloruro. ¿Cuántos iones cloruro se necesitan? Escriba la fórmula del complejo, incluidos los iones cloruro que no forman parte del ion complejo.

61. Para los compuestos de coordinación $Na_3[IrCl_6]$ y $[Mo(CO)_4Br_2]$, identifique en cada caso
(a) los ligandos.
(b) el ion metálico central y su carga.
(c) la fórmula y la carga del ion complejo.
(d) los iones que no están en el ion complejo.

62. Sugiera un compuesto iónico simple (no de coordinación) análogo a $[Rh(en)_3]Cl_3$.

63. Escriba una fórmula estructural para el compuesto de coordinación $[Cr(en)(NH_3)_2I_2]$ y dé el número de coordinación del ion Cr^{2+} central.

64. Dé la fórmula de cada uno de los siguientes compuestos de coordinación que se forman con Pt^{2+}.
(a) Dos moléculas de amoniaco y dos iones bromuro
(b) Una molécula de etilendiamina y dos iones nitrito, NO_2^-
(c) Un ion cloruro, un ion bromuro y dos moléculas de amoniaco

65. Indique la carga del ion metálico central en cada uno de los siguientes:
(a) $[VCl_6]^{4-}$ (c) $[Mn(NO)(CN)_5]^{3-}$
(b) $[Sc(H_2O)_3Cl_3]$ (d) $[Cu(en)_2(NH_3)_2]^{2+}$

Preguntas generales

66. ¿Es una generalización aceptable decir que los elementos que están cercanos en la tabla periódica forman enlaces covalentes, mientras que los que están muy separados forman enlaces iónicos? ¿Por qué sí o por qué no?

67. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones.
(a) H_3O^+ (b) NCl_3 (c) $SnCl_2$

68. Escriba estructuras de Lewis para las siguientes moléculas o iones.
(a) SeO_4^{2-} (b) SF_4 (c) PF_3

69. ¿Cuál tiene los enlaces azufre-oxígeno más largos, SO_2 o SO_3?

70. Dibuje estructuras de Lewis (estructuras de resonancia si es apropiado) para los siguientes iones:
(a) N_3^- (b) OCN^-

71. Identifique el número de coordinación del ion metálico en estos complejos de coordinación:
(a) $[FeCl_4]^-$ (c) $[Mn(en)_3]^{2+}$
(b) $[PtBr_4]^{2-}$ (d) $[Cr(NH_3)_5H_2O]^{3+}$

72. Usando fórmulas estructurales, muestre cómo el ion carbonato puede ser un ligando monodentado o bien bidentado para un catión de metal de transición.

73. La longitud del enlace C—Br en el CBr_4 es de 191 pm; la distancia Br—Br en el Br_2 es de 228 pm. Estime el radio de un átomo de C en el CBr_4. Use este valor para estimar la distancia C—C en el etano, $H_3C—CH_3$. ¿Qué tan bien coincide su estimado con el valor medido de 154 pm? El radio de los átomos es igual en todas sus moléculas?

74. La molécula que se muestra es la de acrilonitrilo, el bloque de construcción de la fibra sintética orlón:

```
    H   H
    |   |
H—C═C—C≡N:
```

(a) ¿Qué enlace carbono-carbono es el más corto?
(b) ¿Qué enlace carbono-carbono es el más fuerte?
(c) ¿Cuál es el enlace más polar y cuál es el extremo parcialmente negativo de ese enlace?

75. En el cloruro de nitrilo, NO_2Cl, no hay enlaces oxígeno-oxígeno. Escriba una estructura de Lewis para la molécula. Escriba las estructuras de resonancia que pueda tener esta molécula.

76. ¿Por qué el CO se une más fuertemente que el O_2 al átomo de hierro de la hemoglobina? Analice los enlaces en términos de las diferencias en la polaridad de los enlaces de CO y O_2.

77. Ordene los siguientes enlaces de menor a mayor longitud. Mencione todos los factores que intervienen en el ordenamiento: O—H, O—O, Cl—O, O═O y O═C.

78. Ordene los enlaces del problema 77 del más débil al más fuerte.

79. El trifluoruro de cloro, ClF_3, es uno de los compuestos más reactivos que se conocen. Escriba la estructura de Lewis del ClF_3.

80. A juzgar por el número de átomos de carbono y de hidrógeno que contienen, cuáles de las siguientes fórmulas representan alcanos? ¿Cuáles probablemente son aromáticos? ¿Cuáles no pertenecen a ninguna de esas categorías? (Podría ser útil escribir fórmulas estructurales.)

(a) C_8H_{10} (c) C_6H_{12} (e) C_8H_{18}
(b) $C_{10}H_8$ (d) C_6H_{14} (f) C_6H_{10}

Aplicación de conceptos

81. Un estudiante dibujo la siguiente estructura de Lewis incorrecta para ClO_3^-. ¿Qué error cometió al determinar el número de electrones de valencia?

```
 ⎡ ..       ..  ⎤ −
 ⎢ :O═Cl—O:     ⎥
 ⎢      |   ..  ⎥
 ⎢     :O:      ⎥
 ⎣      ..      ⎦
```

82. La siguiente estructura de Lewis para SF_5^+ no es correcta. ¿Qué error se cometió al determinar el número de electrones de valencia?

```
 ⎡      ..       ⎤ +
 ⎢   .. :F: ..   ⎥
 ⎢  :F╲  |  ╱F:  ⎥
 ⎢   ..  S   ..  ⎥
 ⎢   .. ╱ .. ╲ ..⎥
 ⎢  :F       F:  ⎥
 ⎣   ..      ..  ⎦
```

83. Cuando se le pidió dar un ejemplo de estructuras de resonancia, un estudiante dibujó lo siguiente. ¿Por qué no es correcto este ejemplo?

```
    O  H              OH    H
    ‖  |              |    ╱
H—C—C—H  ⟷  H—C═C
       |                   ╲
       H                    H
```

84. ¿Por qué el siguiente no es un ejemplo de estructuras de resonancia?

```
 ..             ..
:S—C≡N:  ⟷  :S—N≡C:
 ..             ..
```

85. ¿Cuántos enlaces esperaría que los elementos de los Grupos 3A a 7A formen si obedecen la Regla del octeto?

86. En otro universo, los electrones tratan de completar un noneto (nueve electrones de valencia) en lugar de un octeto al formar enlaces químicos. Por ello, se forman enlaces covalentes cuando se comparte un trío de electrones entre dos átomos. Dibuje estructuras de Lewis de los compuestos que se formarían entre (a) hidrógeno y oxígeno, y (b) hidrógeno y flúor.

87. El fósforo elemental tiene la fórmula P_4. Proponga una estructura de Lewis para esta molécula. [*Sugerencias:* (1) Cada átomo de fósforo está enlazado a otros tres átomos de fósforo. (2) Visualice la estructura en tres dimensiones, no plana en la página.]

88. Los elementos As, Br, Cl, S y Se tienen valores de electronegatividad de 2.1, 2.4, 2.5, 2.8 y 3.0, pero no en ese orden. Utilizando la tendencia periódica de la electronegatividad, asigne los valores a los elementos. ¿De cuáles asignaciones no tiene dudas? ¿De cuáles tiene dudas?

89. Se analiza una sustancia y se determina que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno por peso. Una muestra gaseosa de la sustancia tiene una densidad de 1.87 g/L, y 1 mol de ella ocupa un volumen de 22.4 L. Sugiera dos posibles estructuras de Lewis para las moléculas del compuesto. [*Sugerencia:* Primero determine la fórmula empírica y la masa molar de la sustancia.]

90. ¿Cuál de estas moléculas tiene menos posibilidades de existir: NF_5, PF_5, SbF_5 o IF_5? Explique por qué.

CAPÍTULO

10

Estructuras moleculares

La celulosa, que se obtiene del algodón y otras fuentes naturales, se hace reaccionar con anhídrido acético para producir acetato de celulosa. Este compuesto, conocido en el comercio como rayón de acetato, se hila para elaborar ropa de moda y también se usa en películas y fibras. El anhídrido acético para elaborar acetato de celulosa se obtiene de la reacción entre el ácido acético y un sencillo compuesto de bloque de construcción, ceteno, C_2H_2O. • ¿Qué forma molecular tiene el ceteno? ¿Cómo se acomodan sus átomos en el espacio tridimensional? En el problema sinóptico se consideran estas preguntas acerca del ceteno. *(C. D. Winters)*

La composición, fórmula empírica, fórmula molecular y estructura de Lewis de una sustancia proporcionan información importante, pero no bastan para predecir ni explicar las propiedades de la mayor parte de los compuestos moleculares. La disposición de los átomos y la forma en que ocupan el espacio tridimensional —la forma de la molécula— también son muy importantes. Dos moléculas pueden tener el mismo número de átomos del mismo tipo y aun así ser diferentes; las sustancias formadas por esas moléculas tienen propiedades distintas. Por ejemplo, el etanol (en las bebidas alcohólicas) y el éter metílico (un refrigerante) tienen la misma fórmula molecular, C_2H_6O, pero los átomos de C, H y O están acomodados de forma tan diferente en estos dos compuestos que su punto de fusión difiere en 27 °C, y su punto de ebullición, en 103 °C.

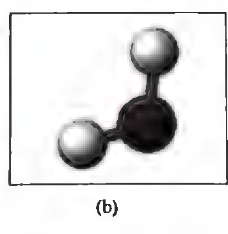
Las ideas sobre la forma molecular que presentamos en este capítulo son cruciales para entender el comportamiento de las moléculas en los organismos vivos, el diseño de moléculas que usan fármacos eficaces y muchos otros aspectos de la química modema.

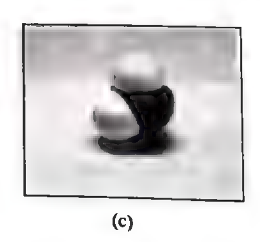
10.1 MODELADO MOLECULAR

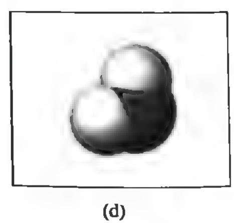
Podemos entender las estructuras tridimensionales de las moléculas con la ayuda de modelos. Tal vez el mejor ejemplo del impacto que un modelo puede tener sobre el avance de la ciencia es el de la doble hélice del DNA, construido por James Watson y Francis Crick, que revolucionó el entendimiento de la herencia humana y las enfermedades genéticas. Estudiaremos el DNA (Sección 10.8) después de considerar las formas moleculares (Sección 10.2) y las fuerzas intermoleculares (Sección 10.5), pues ambas cosas son indispensables para el funcionamiento del DNA.

Las moléculas son conjuntos tridimensionales de átomos y son demasiado pequeñas para examinarse directamente. Por ello, recurrimos a modelos para representar la forma de las moléculas. En todo este libro hemos estado usando moléculas dibujadas por computadora que son imágenes de modelos tridimensionales como los que se muestran a continuación para las moléculas del agua (b y d). Los programas de computadora que generan estas imágenes contienen los datos experimentales más exactos con que se cuenta sobre radios atómicos, longitudes de enlace y ángulos de enlace.

(a)


(b)


(c)


(d)

Antes de que hubiera computadoras para generar modelos moleculares, los químicos se apoyaban en modelos físicos armados átomo por átomo, como los que se muestran aquí para el agua. El modelo de esferas y varillas (a) usa esferas para representar los átomos y tramos cortos de madera o plástico para representar los enlaces. Por ejemplo, el modelo de esferas y varillas del agua tiene una esfera oscura que representa el oxígeno, con agujeros en los ángulos correctos conectados por varillas a dos esferas blancas que representan átomos de hidrógeno. En el modelo de llenado de espacios (c) los átomos están a la escala correcta según los valores experimentales de tamaños atómicos, y las uniones entre ellos no son visibles cuando el modelo está armado, lo cual es una mejor representación de las distancias reales entre los átomos.

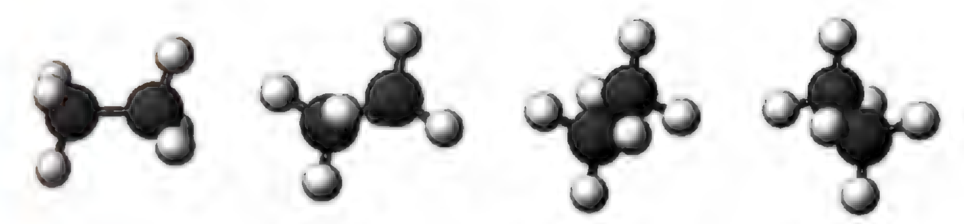


Figura 10.1 **Una molécula de etano (C_2H_6) que gira.**

Para dar la impresión de una perspectiva tridimensional al dibujar una molécula en una superficie plana (bidimensional), podemos elaborar un dibujo en perspectiva que utiliza cuñas negras (◀—) para representar los enlaces que se extienden adelante de la página y líneas de guiones (---) para representar los enlaces que están detrás de la página. Los enlaces que están sobre el plano de la página se indican con una línea (—), como se ilustra en el siguiente dibujo en perspectiva de la molécula tetraédrica del metano:

enlace detrás de la página

H

enlace sobre el plano de la página

C

H H

H

enlace adelante de la página

Los juegos para crear modelos de esferas y varillas se venden en muchas tiendas universitarias. Son fáciles de armar y ayudan a visualizar las geometrías moleculares que se describen en este capítulo. Su costo es relativamente bajo en comparación con el de los modelos de llenado de espacios.

Las computadoras pueden dibujar y también hacen girar moléculas como la del etano para poder verlas desde cualquier ángulo, como se ilustra en la figura 10.1.

Los adelantos en los gráficos por computadora han hecho posible dibujar imágenes científicamente correctas de moléculas extremadamente complejas, así como estudiar las interacciones entre ellas. La figura 10.2 es un modelo generado por computadora de Ritonavir, un fármaco anti-VIH, y su interacción con la proteasa de VIH, una enzima que divide las proteínas para producir copias del virus VIH mediante el uso de gráficos por computadora. Los químicos han acercado moléculas de Ritonavir a la proteasa de VIH en la pantalla para ver cómo encajan las moléculas. Así fue como se dieron cuenta de que, con el ajuste espacial correcto, Ritonavir impide que la enzima funcione, lo cual bloquea la capacidad del VIH para diseminarse por el organismo de la víctima.

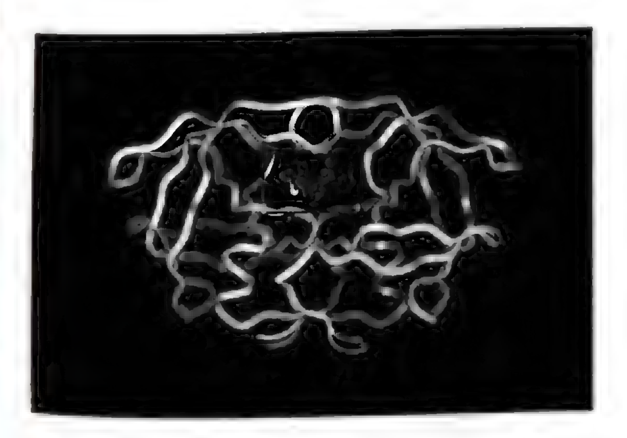


Figura 10.2 **Acción de Ritonavir, un fármaco anti-VIH.** La forma de listón representa las flexiones y vueltas de la enzima proteasa, una molécula indispensable para la diseminación del VIH en el organismo. Al encajar en la proteasa, Ritonavir (en el centro) impide que la proteasa desempeñe su función normal en la multiplicación del virus VIH. (Si desea más información, véase Química en las noticias, Inhibidores de proteasa y SIDA, capítulo 12.) *(Cortesía de Abbott Laboratories)*

10.2 PREDICCIÓN DE FORMAS MOLECULARES: RPENV

Gillespie nació en Inglaterra y Nyholm en Australia, pero ambos se doctoraron en química en el University College de Londres. Nyholm hizo muchas contribuciones a la química como profesor de química del University College hasta su muerte prematura. Gillespie ha sido profesor de química de la McMaster University (Canadá) desde 1960

Un método sencillo y confiable para predecir la forma de las moléculas y iones poliatómicos es el modelo de **repulsión de pares de electrones del nivel de valencia (RPENV)**, ideado por Ronald J. Gillespie (1924-) y Ronald S. Nyholm (1917-1971). El modelo RPENV se basa en la idea de que las repulsiones entre los pares de electrones de enlace o solitarios de un átomo controlan los ángulos entre los enlaces de ese átomo con los átomos que lo rodean. Un átomo central y sus electrones internos se representan con el símbolo del átomo. Este centro atómico está rodeado por pares de electrones de valencia, y el número de pares corresponde al número de pares de puntos de la estructura de Lewis. La disposición geométrica de los pares de electrones se predice con base en sus repulsiones, y la geometría de la molécula o ion poliatómico depende del número de pares solitarios y pares de enlace.

¿Cómo es que las repulsiones entre los pares de electrones puede generar formas diferentes? Imagine que un globo representa un par de electrones. El volumen de cada globo representa una fuerza de repulsión que impide que otros globos ocupen el mismo espacio. Cuando se atan en un punto central dos, tres, cuatro, cinco o seis globos (el punto central representa el núcleo y los electrones internos de un átomo central), los globos generan las formas que se aprecian en la figura 10.3. Estas disposiciones geométricas minimizan las interacciones entre los globos (repulsiones de pares de electrones).

Átomos centrales que sólo tienen pares de enlace

La aplicación más sencilla del modelo RPENV es en moléculas en las que todos los pares de electrones que rodean al átomo central son pares compartidos en enlaces covalentes sencillos. La figura 10.4 ilustra la geometría que predice el modelo RPENV para moléculas de los tipos AX_2 a AX_6 que contienen sólo enlaces covalentes sencillos, donde A es el átomo central.

La geometría **lineal** para dos pares de enlace y la geometría **triangular** plana para tres pares de enlace contienen un átomo central que no tiene un octeto de electrones *(← pág. 367)* (Sección 9.4). El átomo central de una molécula **tetraédrica** obedece la regla del octeto con cuatro pares de enlaces. Los átomos centrales de las moléculas **bipiramidales triangulares** y **octaédricas** no obedecen la regla del octeto porque tienen cinco y seis pares de enlace, respectivamente. Por tanto, las geometrías bipiramidal triangular y octaédrica sólo serán razonables si el átomo central es un elemento del Periodo 3 en adelante *(← pág. 368)* (Sección 9.4). Las geometrías que se ilustran en la figura 10.4 son por mucho las más comunes en las moléculas y iones, y el lector se debe familiarizar bien con ellas. El **ángulo de enlace** es el ángulo entre los enlaces de dos átomos que están unidos al mismo tercer átomo, y los ángulos de enlace que se predicen para los ejemplos dados concuerdan con los valores experimentales obtenidos de estudios estructurales. El ángulo de enlace H—O—H de una molécula de agua, por ejemplo, es de 104.5°.

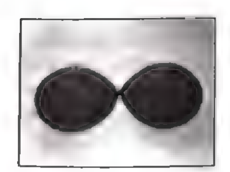
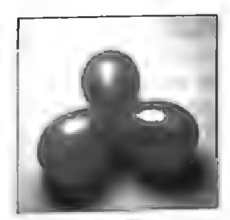



Figura 10.3 Modelos con globos de las geometrías predichas por la teoría RPENV.

PRÁCTICA QUÍMICA

Uso de globos como modelos

Infle y amarre 20 globos del mismo tamaño. Luego ate muy juntos los extremos de dos globos. Repita el proceso con tres, cuatro, cinco y seis globos. Habrá construido cinco conjuntos de globos que son modelos excelentes para visualizar las geometrías lineal, triangular plana, tetraédrica, bipiramidal triangular y octaédrica que asumen dos, tres, cuatro, cinco y seis pares de electrones, respectivamente. El punto común en el que los globos están unidos representa un átomo central y los globos representan pares de electrones alrededor del átomo central.

Conteste las preguntas siguientes.

1. Identifique los vértices de cada forma (el punto de un globo más lejano del punto central). Dibuje la figura que obtendría si conectara los vértices con líneas rectas.
2. Identifique las caras (las superficies planas delimitadas por las líneas entre los vértices) de cada dibujo, y cuente cuántos vértices y caras tiene cada forma.
3. ¿El término octaedro indica el número de vértices o el número de caras?

O
H H
104.5°

Suponga que quiere predecir la forma del $SiCl_4$. Primero, dibuje la estructura de Lewis. Puesto que hay cuatro pares de enlace que forman cuatro enlaces covalentes sencillos con el Si, se predeciría una estructura tetraédrica para la molécula de $SiCl_4$, y esto concuerda con los estudios estructurales de esta molécula. El ángulo de enlace Cl—Si—Cl entre cualesquier dos enlaces Si—Cl es de 109.5°.

Los problemas de desafío conceptual PC-10.A y PC-10.B al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

:Cl:
:Cl—Si—Cl:
:Cl:

Cl
Si 109.5°
Cl Cl Cl

Átomos centrales con pares de enlace y pares solitarios

¿Cómo afecta la presencia de pares solitarios en el átomo central la geometría de la molécula o del ion poliatómico? La forma más fácil de visualizar esta situación es vol-

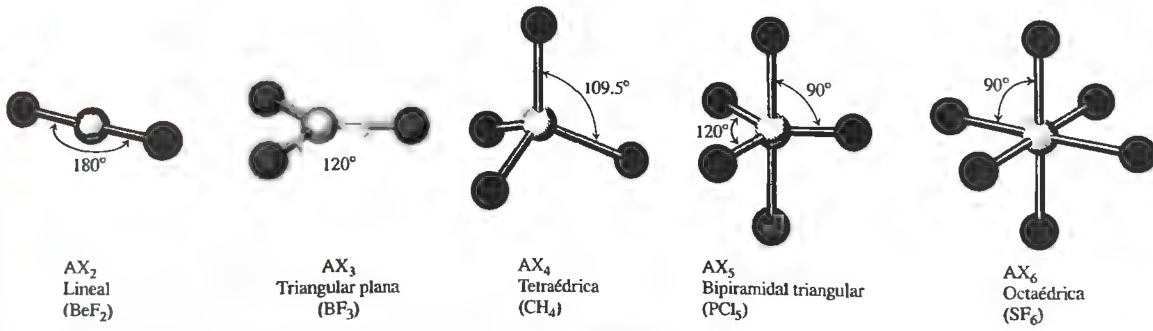


Figura 10.4 **Geometrías predichas por el modelo RPENV para moléculas de los tipos AX_2 a AX_6 que contienen únicamente enlaces covalentes sencillos.**

ver al modelo de globos y tomar en consideración que no se dijo que los pares de electrones eran necesariamente de enlace. Podemos predecir la geometría de una molécula aplicando el modelo RPENV al número total de pares de electrones de valencia alrededor del átomo central. Primero debemos decidir qué posiciones están ocupadas por pares de enlace y cuáles por pares solitarios. La **geometría de pares de electrones** alrededor de un átomo central incluye las posiciones en el espacio de todos los pares de electrones, de enlace y solitarios, mientras que la **geometría molecular** (forma molecular) de una molécula o un ion es la disposición de sus átomos en el espacio. La distinción es necesaria porque *las posiciones ocupadas por pares solitarios no se especifican al describir la forma de las moléculas.* En otras palabras, los pares de electrones solitarios alrededor del átomo central ocupan posiciones en el espacio aunque no están incluidos en la descripción de la forma de la molécula o ion poliatómico.

El éxito del modelo RPENV para predecir la forma de las moléculas indica que es correcto explicar de este modo los efectos de los pares solitarios.

Examinemos los pasos que se siguen al usar el modelo RPENV para predecir la geometría molecular y los ángulos de enlace en una molécula que incluye pares solitarios en el átomo central, la molécula de NH_3. Primero, dibujamos la estructura de Lewis y contamos el número total de pares de electrones alrededor del átomo de N central.

```
  ..
H—N—H
  |
  H
```

Puesto que hay tres pares de enlace y un par solitario para un total de cuatro pares de electrones, predecimos que la *geometría de pares de electrones* es tetraédrica. Dibujamos un tetraedro con el N como átomo central y los tres pares de enlace representados con líneas, puesto que son enlaces covalentes sencillos. El par solitario se dibuja como un globo para indicar su posición espacial en el tetraedro:

```
   ()
   |
   N
 H H  H
```

La *geometría molecular* del amoniaco se describe como una pirámide triangular porque los tres átomos de hidrógeno forman una base triangular con el átomo de nitrógeno en el vértice de la pirámide. (Esto puede verse si se tapa el par de electrones solitarios y se observa la geometría molecular: la ubicación de los tres núcleos de H y el núcleo de N.)

¿Qué valor se predice para los ángulos de enlace H—N—H? Puesto que la geometría de pares de electrones es tetraédrica, esperaríamos que dichos ángulos sean de 109.5°. Sin embargo, los ángulos de enlace determinados experimentalmente en el NH_3 son de 107.5°. Esto se atribuye a una diferencia entre las necesidades de espacio de los pares solitarios y los pares de enlace. Estos últimos se concentran en la región de enlace entre dos átomos a causa de las intensas fuerzas de atracción de dos núcleos positivos, y por ello son relativamente compactas ("más delgadas"). En el caso de un par solitario, sólo hay un núcleo que atrae el par de electrones. Por ello, los pares solitarios son menos compactos (se han expandido más). Utilizando la analogía de los globos, un par solitario es como un globo más inflado que ocupa más espacio y aprieta los globos más delgados acercándolos. Las intensidades relativas de las repulsiones de pares de electrones son

par solitario—par solitario > par solitario—par de enlace > par de enlace—par de enlace

y nos permiten predecir que los pares solitarios empujan los pares de enlace para acercarlos y reducen el ángulo entre los pares de enlace. Si reconocemos esto, podemos predecir que los ángulos de enlace adyacentes a los pares solitarios son más pequeños que los que se predicen para las formas geométricas perfectas. En la figura 10.5 se ilustra este efecto en la serie de CH_4, NH_3 y H_2O a medida que aumenta el número de pares solitarios.

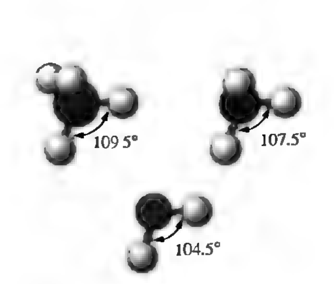
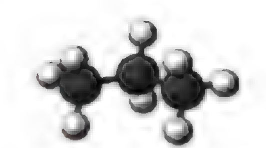


Figura 10.5 Ángulos de enlace del metano, amoniaco y agua. Ángulos de enlace en el metano, CH_4 (ángulo H—C—H = 109.5°); amoniaco, NH_3 (ángulo H—N—H = 107.5°); y agua, H_2O (ángulo H—O—H = 104.5°).

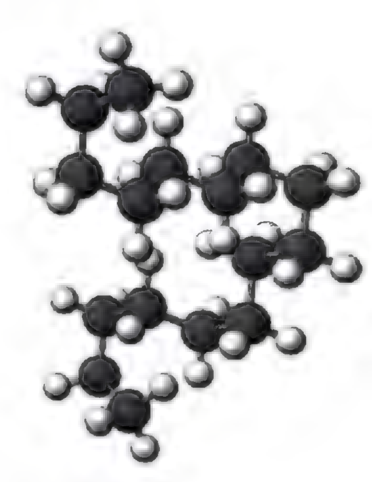
El metano, que tiene la forma tetraédrica, es el miembro más pequeño de una gran familia de hidrocarburos saturados. Es importante reconocer que cada átomo de carbono de un alcano tiene un entorno tetraédrico. Por ejemplo, observe que los átomos de carbono del propano y de la mucho más larga cadena del hexadecano no están en línea recta a causa de la geometría tetraédrica alrededor de cada átomo de carbono.

Podría decirse que el tetraedro es la forma más importante en la química a causa de su predominio en la química del carbono y de los compuestos de silicio-oxígeno en la corteza terrestre (Sección 15.8).

En la figura 10.6 se dan ejemplos adicionales de geometrías de pares de electrones y moleculares para moléculas y iones con tres y cuatro pares de electrones alrededor del átomo central. Se dan los ángulos de enlace determinados experimentalmente para los ejemplos. Si quiere verificar su comprensión del modelo RPENV, trate de explicar la geometría molecular y los ángulos de enlace en cada caso.



Propano, C_3H_8. A causa de la naturaleza tetraédrica de sus átomos de carbono, dichos átomos no quedan en línea recta.



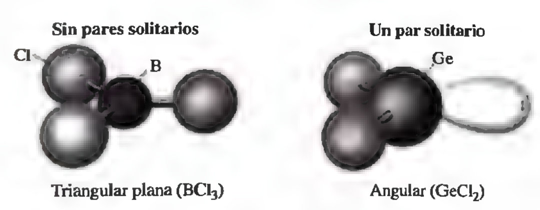
Hexadecano, $C_{16}H_{34}$.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 10.1 Estructura molecular

Use el modelo RPENV para predecir la geometría de pares de electrones y la geometría molecular de (a) CF_2Cl_2; (b) OCl_2; y (c) CH_2ClCH_3.

Respuesta (a) Geometría tetraédica molecular y de pares de electones; (b) geometría de pares de electrones tetraédrica y geometría molecular angular; (c) geometría de pares de electrones tetraédrica alrededor de cada átomo de carbono y geometría molecular tetraédrica.

Tres pares de electrones:



Cuatro pares de electrones:

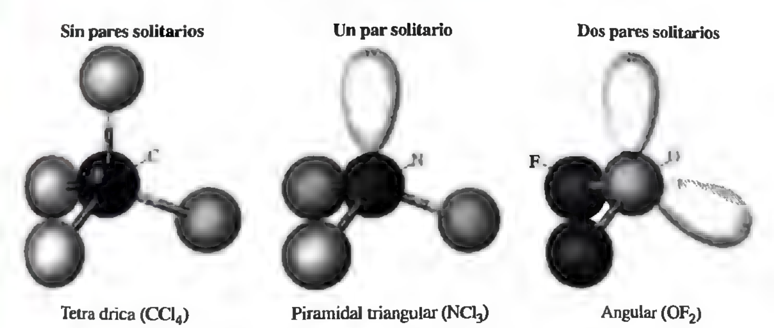


Figura 10.6 Tres y cuatro pares de electrones alrededor de un átomo central. Se muestran ejemplos de geometrías de pares de electrones y formas moleculares de moléculas y iones poliatómicos que tienen tres y cuatro pares de electrones alrededor del átomo central.

Explicación

Primero, escriba las estructuras de Lewis de cada molécula:

```
       ..
      :Cl:
 ..    |    ..
 F—C—Cl:        :Cl—O—Cl:          H
 ..    |    ..   ..  ..  ..          |
      :F:                         H—C—Cl
       ..                            |
                                  H—C—H
                                     |
                                     H
```

(a) La estructura de Lewis muestra un átomo de carbono central rodeado por cuatro pares de electrones de enlace y ningún par solitario, lo que da origen a geometría tetraédrica molecular y de par de electrones.

(b) El oxígeno central está rodeado por dos pares de enlace y dos solitarios. Los cuatro pares dan una geometría de pares de electrones tetraédrica. A causa de las repulsiones par solitario-par solitario, par de enlace-par solitario y par de enlace-par de enlace, la geometría molecular es angular (flexionada), no lineal. Los pares solitarios empujan los átomos de cloro y los acercan a un ángulo menor de 109.5° que sería el que se esperaría para cuatro repulsiones.

(c) Los cuatro pares de electrones alrededor de cada átomo de carbono en el CH_2ClCH_3 dan una geometría tetraédrica de pares de electrones alrededor de cada átomo de carbono. En ninguno de los átomos de carbono hay electrones no compartidos, lo que da origen a una geometría tetraédrica molecular.

Práctica de resolución de problemas 10.1

Use la teoría RPENV para predecir la geometría de pares de electrones y forma molecular de (a) BrO_3^-; (b) SeF_2; (c) CH_3OH.

La situación se complica más si el átomo central tiene cinco o seis pares de electrones, algunos de los cuales son pares solitarios. Veamos primero en la figura 10.7 las posibilidades para el caso de cinco pares de electrones. En el plano triangular los tres ángulos son de 120°. Los ángulos entre cualesquiera de los pares en este plano y un par superior o inferior son de sólo 90°. Así pues, la estructura bipiramidal triangular tiene dos conjuntos de posiciones que no son equivalentes. Puesto que las posiciones que están en el plano triangular están en el ecuador de una esfera imaginaria alrededor del átomo central, se llaman **posiciones ecuatoriales.** Los polos norte y sur se denominan **posiciones axiales.** Cada posición ecuatorial tiene cerca sólo dos pares de electrones en ángulos de 90° (los axiales), mientras que una posición axial tiene cerca tres pares de electrones (los ecuatoriales). Esto implica que *cualquier par solitario (que consideramos requiere un espacio mayor que los pares de enlace) preferirá ocupar posiciones ecuatoriales y no axiales.* Por ejemplo, consideremos la molécula de ClF_3, que tiene tres pares de enlace y dos pares solitarios. Los dos pares solitarios del ClF_3 son ecuatoriales; dos pares de enlace son axiales y el tercero ocupa una posición ecuatorial; la geometría molecular tiene forma de T (Figura 10.7). (Dado que desde nuestro punto de vista las posiciones axiales quedan sobre una línea vertical, la T de la molécula es en realidad T recostada sobre uno de sus lados, ⊢).

En un octaedro, la geometría de pares de electrones para seis pares, cada ángulo es de 90°. A diferencia de la bipirámide triangular, el octaedro no tiene posiciones axiales y ecuatoriales distintas; todas las posiciones son equivalentes. Como se aprecia en la figura 10.7, seis átomos enlazados al átomo central en un octaedro se pueden colocar sobre tres ejes mutuamente perpendiculares (los ejes x, y y z) y son *equidistantes* del átomo central. A diferencia de la bipirámide triangular, si una molécula con geometría de pares de electrones octaédrica tiene un par solitario, no

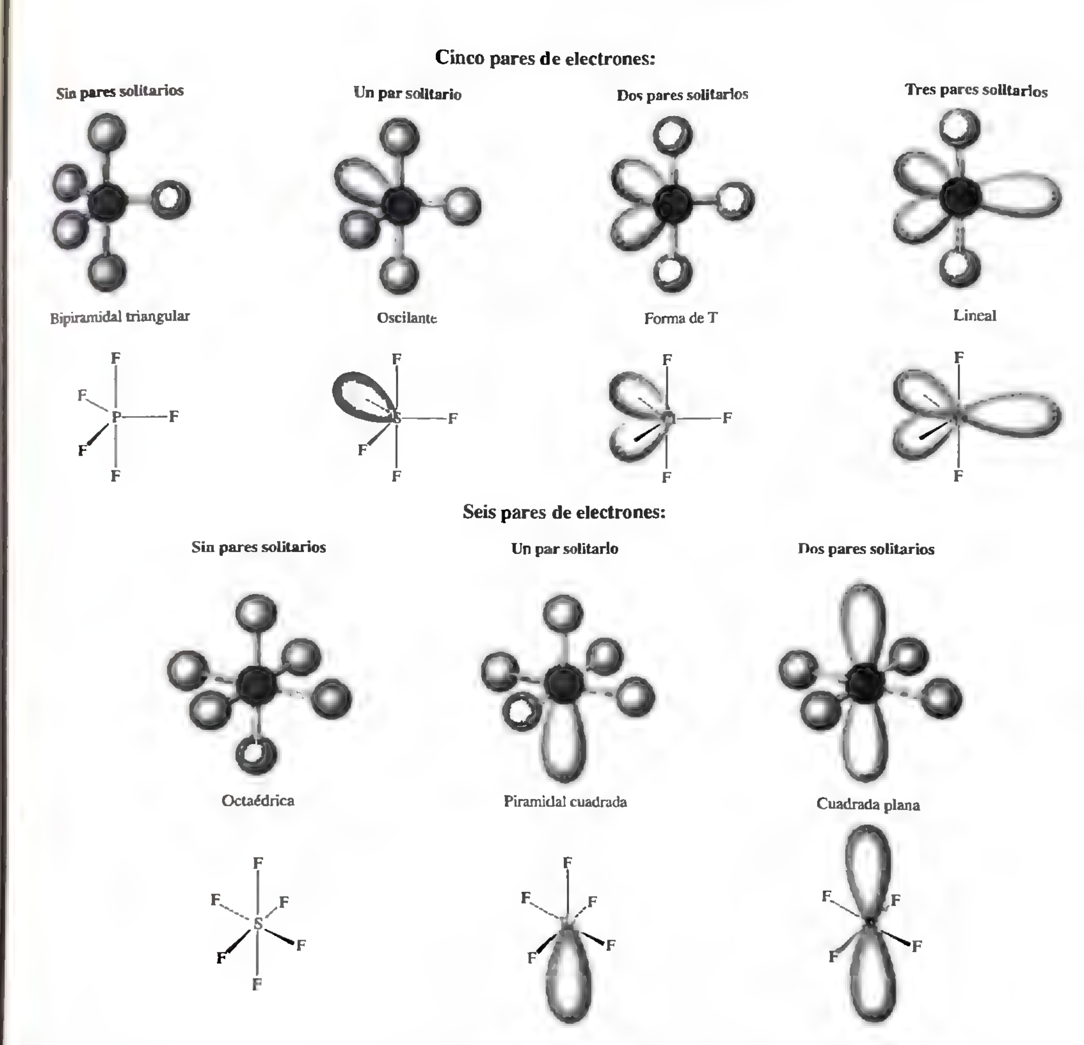


Figura 10.7 Geometrías de pares de electrones y formas moleculares. Las moléculas y iones poliatómicos con cinco y seis pares de electrones alrededor del átomo central pueden tener estas geometrías de pares de electrones y estas formas moleculares.

importa cuál vértice ocupe. Un ejemplo es BrF_5, cuya geometría molecular se llama piramidal cuadrada (Figura 10.7). Se le da el nombre de pirámide cuadrada porque hay un *plano cuadrado* que contiene el átomo central y cuatro de los átomos enlazados a él, con el otro átomo enlazado directamente arriba del átomo central y equidistante de los otros cuatro. Si la molécula o ion tiene dos pares solitarios, como en ICl_4^-, cada uno de los pares solitarios necesita el máximo de espacio posible. La mejor ma-

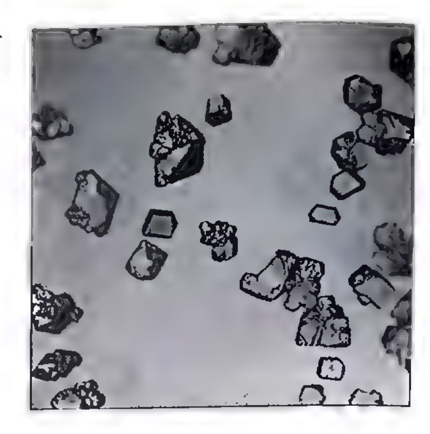


Figura 10.8 Cristales de tetrafluoruro de xenón, XeF_4. *(Argonne National Laboratory)*

nera de lograr esto es colocar los pares solitarios arriba y abajo del plano cuadrado que contiene al átomo de I y los cuatro átomos de Cl, con un ángulo de 180° entre sí, por lo que la geometría molecular del ICl_4^- es cuadrada plana.

Un ejemplo de la utilidad del modelo RPENV es la predicción correcta de la forma del XeF_4 (Figura 10.8). En otra época se pensó que los gases nobles no formaban compuestos porque sus átomos tienen un octeto estable de electrones de valencia (⇐ *pág. 356*). La síntesis de XeF_4 fue una sorpresa para los químicos, pero podemos usar el modelo RPENV para predecir la geometría correcta. La molécula tiene 36 electrones de valencia (8 del Xe y 28 de cuatro átomos de F). Hay ocho electrones en cuatro pares de enlace alrededor del Xe, y un total de 24 electrones en los pares solitarios de los cuatro átomos de F. Eso deja cuatro electrones en dos pares solitarios del átomo de Xe.

```
        ..
       :F:
        |  .
 ..     |.      ..
:F — Xe — F:
 ..    .|       ..
        |
       :F:
        ..
```

Puesto que el Xe está en el Periodo 5, puede dar cabida a más de un octeto de electrones. El total de seis pares de electrones en el Xe nos lleva a predecir una geometría de pares de electrones octaédrica. ¿Dónde colocamos los pares solitarios? Como explicamos al hablar del ion ICl_4^- los pares solitarios se colocan en esquinas opuestas del octaedro para minimizar la repulsión al mantenerlos lo más separados posible. El resultado es una *geometría molecular* cuadrada plana para la molécula de XeF_4 (cubra los pares solitarios en el dibujo del XeF_4 en la figura 10.7 para ver esto). Esta forma concuerda con los resultados estructurales experimentales. Se han preparado varios otros compuestos de xenón, y el modelo RPENV también ha sido útil para predecir su geometría.

Enlaces múltiples y geometría molecular

Aunque los dobles y triples enlaces son más cortos y fuertes que los sencillos (⇐ *pág. 370*), no afectan las predicciones de la forma molecular. ¿Por qué no? Todos los pares de electrones que intervienen en un enlace múltiple se comparten entre los mismos

dos núcleos y por tanto ocupan la misma región. Dado que deben permanecer en esa región. los dos pares de electrones de un doble enlace (o los tres de un triple enlace) son como un solo globo, en lugar de dos o tres globos. De ahí que para el fin de determinar la geometría molecular los pares de electrones de un enlace múltiple contribuyan a la geometría molecular de la misma forma en que lo hace un enlace sencillo. Por ejemplo, el BeF_2 (Figura 10.4) y el CO_2 son moléculas lineales con los dos enlaces sencillos Be—F separados por 180°, lo mismo que los enlaces C=O del CO_2. Estos datos estructurales implican que, en términos de afectar la geometría molecular, los dobles enlaces C=O actúan como los enlaces sencillos Be—F, y la estructura del CO_2 es lineal.

El dióxido de carbono es una molécula lineal.

Si puede haber estructuras en resonancia, la estructura se puede predecir a partir de cualquiera de las estructuras de Lewis en resonancia o de la estructura del híbrido de resonancia. Por ejemplo, se predice que la geometría del ion CO_3^{2-} es triangular plana porque el átomo de carbono tiene tres enlaces y ningún par solitario. Esto puede predecirse a partir de cualquiera de las representaciones siguientes.

El ion NO_2^- se describe con geometría molecular angular porque tiene un par solitario en una posición y dos enlaces en las otras dos posiciones de una geometría triangular de pares de electrones.

En síntesis, es posible predecir la forma de prácticamente cualquier molécula o ion poliatómico siguiendo estos pasos:

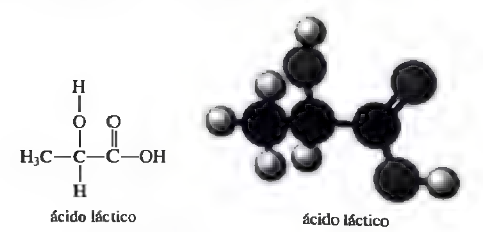
1. ***Dibuje la estructura de Lewis.***
2. ***Determine el número de enlaces y el número de pares solitarios alrededor de cada átomo.*** Todos los pares de electrones de un enlace múltiple contribuyen a la geometría molecular de la misma manera en que lo hacen los de un enlace sencillo.
3. ***Escoja la geometría de pares de electrones apropiada alrededor de cada átomo, y luego escoja la forma molecular que corresponda al número total de enlaces y pares solitarios.***
4. ***Prediga los ángulos de enlace, recordando que los pares solitarios ocupan más volumen que los pares de enlace.***

TABLA 10.1 Ejemplos de geometrías moleculares predichas por el modelo RPENV

Fórmula (X = pares de electrones)	Número de pares solitarios en el átomo central	Ejemplo	Geometría de la molécula o ion*
AX[illegible]	Sin par[illegible]	[illegible], B[illegible]	L[illegible]
AX[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]ular [illegible]
	Un par solitario	NO_2^-, O_3, $SnCl_2$	Angular
AX[illegible]	[illegible]	[illegible], BF_4^-, NH[illegible]	[illegible]
	Un par solitario	PF_3, ClO_3^-, NH_3	Piramidal triangular
	Dos pares solitarios	H_2F^+, H_2O, NH_2^-	Angular
AX[illegible]	[illegible]	PF[illegible], As[illegible]	[illegible]
	Un par solitario	SF_4	Oscilante
	Dos pares solitarios	ClF_3, BrF_3	Forma de T
	Tres pares solitarios	ICl_2^-, XeF_2	Lineal
AX[illegible]	[illegible]	[illegible], PF[illegible]	[illegible]
	Un par solitario	BrF_5, ClF_5	Piramidal cuadrada
	Dos pares solitarios	XeF_4, ICl_4^-	Cuadrada plana

*Las geometrías "triangular" y "angular" también se llaman "trigonal" y "flexionada", respectivamente.

En la tabla 10.1 se dan ejemplos adicionales de moléculas y iones cuyas formas pueden predecirse empleando el modelo RPENV. Hasta ahora hemos usado dicho modelo para predecir la geometría de moléculas o iones que tienen sólo un átomo central, pero también puede servir para predecir la geometría alrededor de los átomos de compuestos más complejos, que no contienen un solo átomo central. Consideremos, por ejemplo, el ácido láctico, un compuesto importante en el metabolismo de los carbohidratos. La estructura molecular del ácido láctico es



ácido láctico ácido láctico

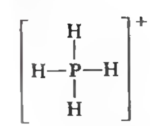
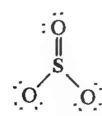
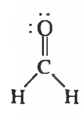
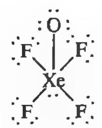
Podemos usar la RPENV para predecir la geometría alrededor de cada uno de los tres átomos de carbono, así como la de los átomos de oxígeno con enlaces sencillos. Alrededor del átomo de carbono del —CH_3 hay cuatro pares de enlace y ningún par solitario, así que su geometría es tetraédrica (ángulos de enlace de 109.5°). El átomo de carbono central también tiene cuatro pares de enlace, así que también tiene una geometría tetraédrica (ángulos de enlace de 109.5°). El último átomo de carbono tiene cuatro pares de enlace: dos en enlaces sencillos y dos en un doble enlace C═O. El doble enlace se cuenta como un solo par para determinar la geometría molecular, así que este carbono tiene de hecho tres pares de enlace a su alrededor, lo que le da una geometría triangular plana (ángulos de enlace de 120°). Los oxígenos con enlaces sencillos tienen, en cada caso, dos pares de enlace y dos pares solitarios que crean una geometría angular (flexionada) alrededor del átomo de oxígeno (un ángulo de enlace de menos de 109.5°).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 10.2 RPENV y forma molecular

¿Qué forma tienen (a) PH_4^+; (b) SO_3; (c) H_2CO; y (d) $XeOF_4$ (Xe es el átomo central)?

Respuesta (a) Tetraédrica; (b) triangular plana; (c) triangular plana; (d) piramidal cuadrada

Explicación Las estructuras de Lewis son

(a) La estructura de Lewis de $[PH_4]^+$ revela que el átomo de P central tiene cuatro pares de electrones y, dado que todos se usan para enlazar átomos terminales, el ion tiene una forma tetraédrica.

(b) Tres enlaces rodean al átomo de S central en el SO_3. Los dos pares de enlace del doble enlace se cuentan como uno para determinar la geometría de la molécula. Puesto que es posible dibujar tres estructuras de resonancia, la mejor representación es usar una línea punteada para indicar que todos los átomos de la molécula intervienen en los enlaces múltiples. La geometría molecular es triangular plana.

(c) El átomo de C del H_2CO está rodeado por tres enlaces. Por tanto, la geometría molecular alrededor del C es triangular plana.

(d) En el $XeOF_4$ el átomo de Xe central está rodeado por cinco enlaces y un par solitario. Puesto que hay seis pares alrededor del átomo de Xe, su geometría de pares de electrones es octaédrica. Los átomos de O y F podrían colocarse de modo que el átomo de O o bien un átomo de F esté opuesto al par solitario en la molécula. El átomo de O ocupa la posición axial porque es mayor que el átomo de F. La molécula tiene una forma piramidal cuadrada.

Práctica de resolución de problemas 10.2

Utilice estructuras de Lewis y el modelo RPENV para determinar las geometrías de pares de electrones y molecular de (a) Cl_2O, (b) SO_3^{2-}, (c) SiO_4^{4-} y

(d) HC(=O)NHCH$_3$ (O doble enlace sobre C; H unido al N)

Ejercicio 10.1

Prediga los ángulos de enlace en SCl_2, PCl_3 y ICl_2^-.

Ejercicio 10.2

Utilizando su estructura de Lewis y el modelo RPENV, prediga la geometría alrededor de los átomos de carbono de la molécula de ácido pirúvico, CH_3COCO_2H, una molécula clave en el metabolismo. (*Sugerencia:* No hay enlaces oxígeno-oxígeno.)

10.3 ORBITALES CONGRUENTES CON LAS FORMAS MOLECULARES: HIBRIDACIÓN

Aunque las estructuras de Lewis ayudan a asignar geometrías moleculares para describir el acomodo de los átomos en las moléculas, no indican nada acerca de los orbitales ocupados por los electrones de los pares de enlace y solitarios. Un modelo teórico de los enlaces covalentes, llamado **modelo de enlaces de valencia,** lo hace describiendo un enlace covalente como una sobreposición de orbitales de los átomos enlazados. En el caso del H_2, por ejemplo, el enlace es un par de electrones compartido situado en los orbitales atómicos *s* que se traslapan (Figura 10.9a). En el fluoruro de hidrógeno, es un orbital 2*p* con un solo electrón del flúor el que se traslapa con el orbital 1*s* del átomo del hidrógeno (Figura 10.9b).

Sin embargo, el sencillo modelo de enlaces de valencia en el que se traslapan orbitales s, *p* o *d* debe modificarse para explicar los enlaces de moléculas con átomos centrales, como Be, B y C. Las distribuciones electrónicas para Be, B y C son

			1*s*	2*s*	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Be	$1s^22s^2$		⇅	⇅			
B	$1s^22s^22p^1$		⇅	⇅	↑		
C	$1s^22s^22p^2$	$1s^22s^22p_x^{\ 1}2p_y^{\ 1}$	⇅	⇅	↑	↑	

El modelo de enlaces de valencia simple predeciría que el Be, con una configuración s^2 como la del He, no debería formar compuestos; el B, con un electrón no apareado ($2p^1$) debería formar un solo enlace; y el C ($2p^2$) debería formar sólo dos enlaces con sus dos electrones 2*p* no apareados. No obstante, existen el BeF_2, el BF_3 y el CF_4, así como otros compuestos de Be, B y C en los que los átomos tienen 2, 3 y 4 enlaces, respectivamente.

Orbitales híbridos: *sp*, sp^2, sp^3

Para explicar las moléculas como CH_4 en las que la geometría molecular es incompatible con una simple sobreposición de orbitales *s*, *p* y *d*, la teoría de enlaces de valencia se modifica para incluir un nuevo tipo de orbital atómico. Los orbitales atómicos con la energía y orientación apropiadas en el mismo átomo se hibridan, lo que quiere decir que se combinan para formar **orbitales híbridos.** Todos los orbitales híbridos tienen la misma forma y energía y el resultado es que pueden traslaparse mejor con los orbitales de enlace de otros átomos. *El número total de orbitales híbridos que se forma siempre es igual al número de orbitales atómicos que se hibridan.*

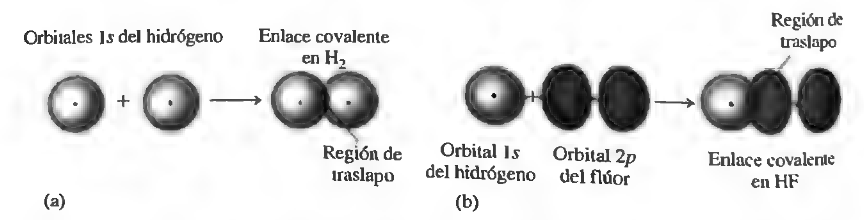


Figura 10.9 Formación de enlaces covalentes en H_2 y HF. (a) En H_2, se forma un enlace H—H por el traslapo de los orbitales 1*s* de cada H. (b) El enlace H—F se forma por el traslapo de un orbital 2*p* del F con un orbital 1*s* del H.

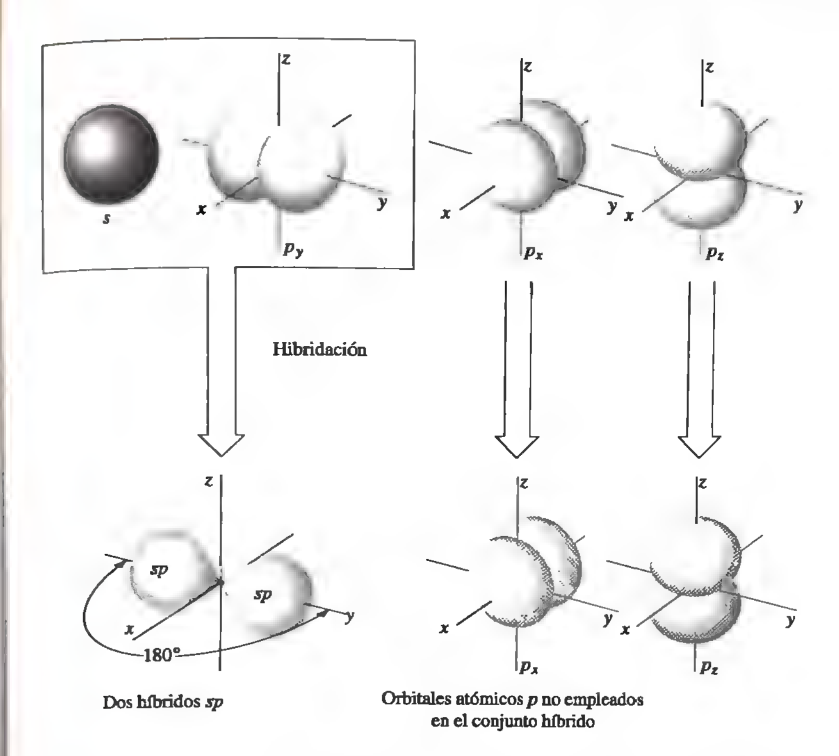
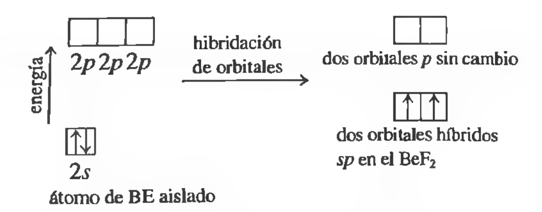


Figura 10.10 Formación de dos orbitales híbridos *sp*. Un orbital *s* se combina con un orbital *p*, digamos p_x, para formar dos orbitales híbridos que quedan en el eje *x*. El ángulo entre los dos orbitales *sp* es de 180°. Los otros dos orbitales *p* no se hibridan. Los enlaces del BeF_2 se describen como formados por orbitales híbridos *sp*.

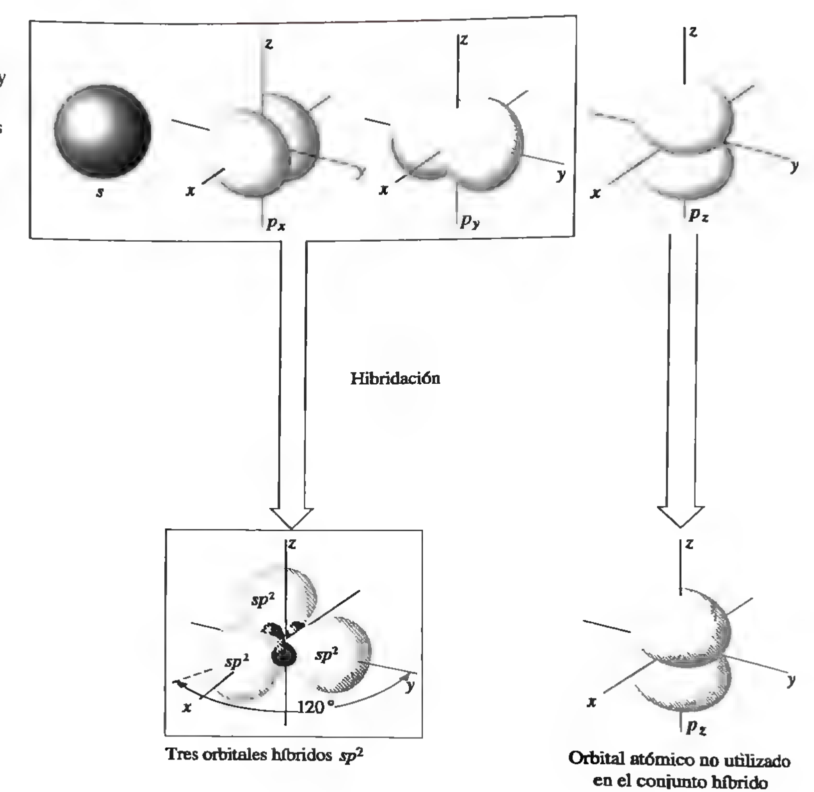
Los orbitales híbridos más simples son los **orbitales híbridos *sp*** que se forman por la combinación de un orbital *s* y uno *p*; estos *dos* orbitales atómicos se combinan para formar *dos* orbitales híbridos *sp*.

Un orbital atómico *s* + un orbital atómico *p* ⟶ dos orbitales híbridos *sp*

En el BeF_2, por ejemplo, un orbital 2*s* y uno 2*p* del Be se hibridan para formar dos orbitales híbridos *sp* separados por 180°.



Cada orbital híbrido *sp* tiene un electrón que se comparte con un electrón de un átomo de flúor para formar dos enlaces Be—F equivalentes. Los dos orbitales 2*p* restantes del Be *no están hibridados* y están a 90° unos de otros y a 90° de los dos orbitales híbridos (Figura 10.10).



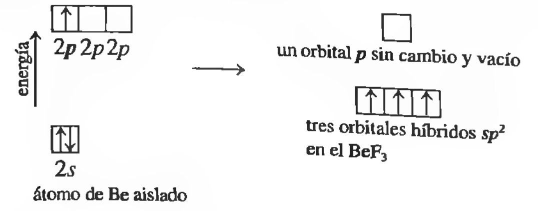
Tres orbitales híbridos sp^2

Orbital atómico no utilizado en el conjunto híbrido

Figura 10.11 Formación de tres orbitales híbridos sp^2. Un orbital s se combina con dos orbitales p, digamos p_x y p_y, para formar tres orbitales híbridos que quedan en el plano xy. El ángulo entre los tres orbitales híbridos sp^2 es de 120°. El otro orbital p no se hibrida. Los enlaces del BF_3 se describen como formados por orbitales sp^2 híbridos.

En el BF_3, tres orbitales atómicos del átomo de B central —un orbital $2s$ y dos $2p$— se hibridan para formar *tres* **orbitales híbridos sp^2** (Figura 10.11). El superíndice indica el número de orbitales que se hibridaron, dos orbitales p en este caso.

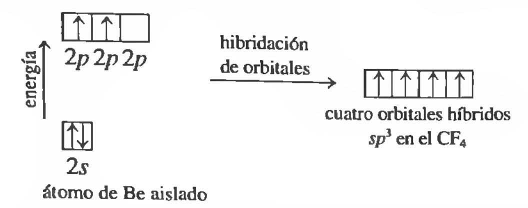
Un orbital atómico s + dos orbitales atómicos $p \longrightarrow$ tres orbitales híbridos sp^2



Los orbitales híbridos sp^2 están separados 120° en un plano, cada uno con un electrón compartido con un electrón de un átomo de flúor para formar tres enlaces B—F equivalentes. Uno de los orbitales $2p$ del boro no se hibrida.

Si se hibridan un orbital s y los tres orbitales p de un átomo central, se forman *cuatro* orbitales híbridos, llamados **orbitales híbridos sp^3**.

Un orbital atómico s + tres orbitales atómicos p ⟶ cuatro orbitales híbridos sp^3



Los cuatro orbitales híbridos sp^3 son equivalentes y se orientan hacia las esquinas de un tetraedro (Figura 10.12).

La hibridación sp^3 explica cómo el carbono forma cuatro enlaces sencillos en el CF_4 y en todos los demás compuestos de carbono con enlaces sencillos. El traslapo de los orbitales híbridos sp^3 con orbitales a medio llenar de cuatro átomos de flúor forma cuatro enlaces C—F equivalentes. Los átomos centrales de los elementos de los Periodos 2 y 3 que obedecen la regla del octeto suelen tener hibridación sp^3.

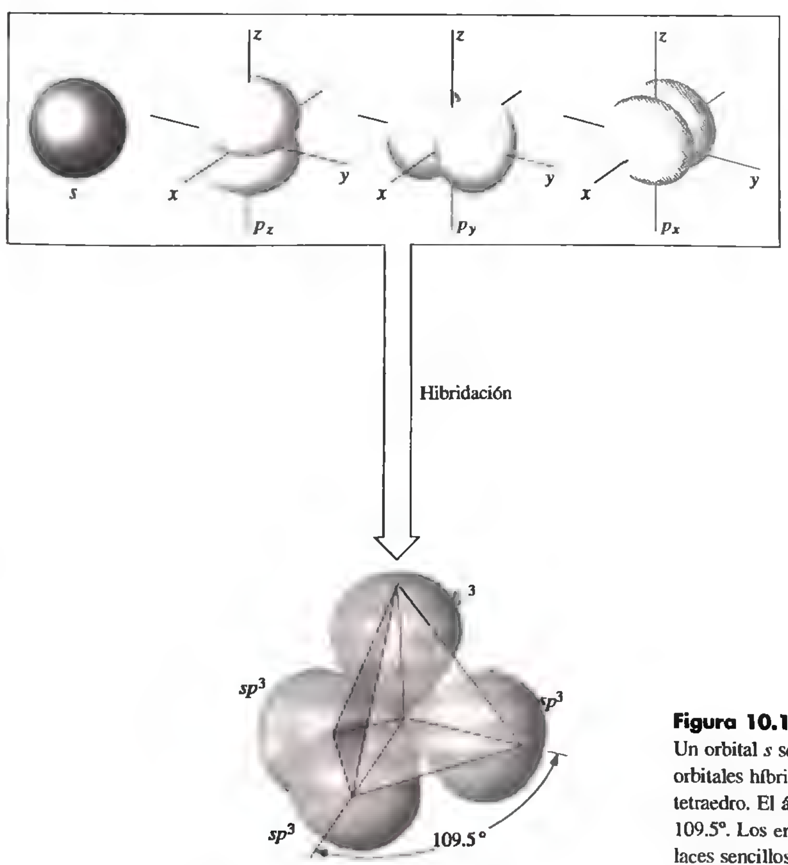
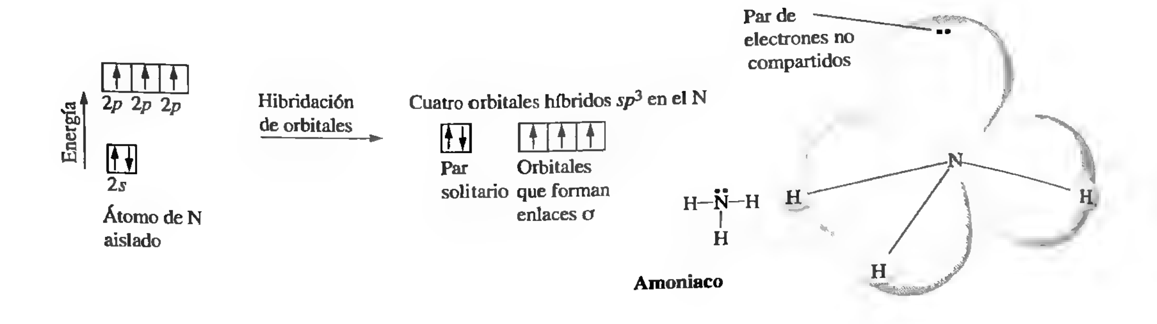


Figura 10.12 Formación de cuatro orbitales híbridos sp^3. Un orbital s se combina con tres orbitales p para formar cuatro orbitales híbridos que se orientan hacia las esquinas de un tetraedro. El ángulo entre los cuatro orbitales híbridos sp^3 es de 109.5°. Los enlaces de los átomos de carbono con cuatro enlaces sencillos se describen como formados por orbitales sp^3 híbridos.



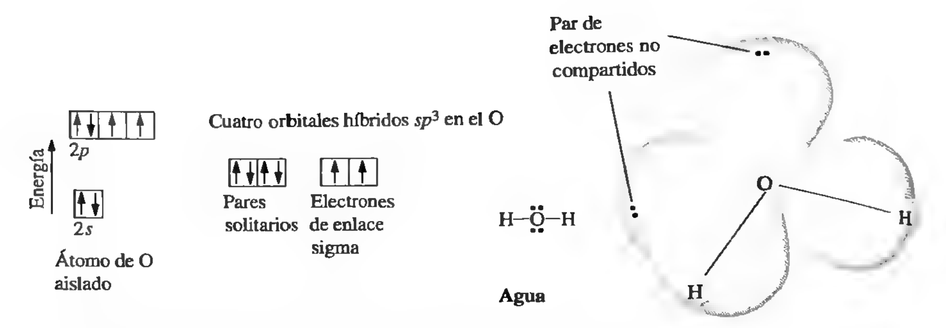


Figura 10.13 **Hibridación del nitrógeno en el amoniaco y del oxígeno en el agua.** Tanto el nitrógeno como el oxígeno se hibridan sp^3 en estos compuestos.

Dado que los ángulos de enlace en NH_3 y H_2O son cercanos a los de CF_4 y CH_4, esto sugiere que, *en general, tanto los pares solitarios como los de enlace pueden ocupar orbitales híbridos*. Por ejemplo, según el modelo de enlaces de valencia, los cuatro pares de electrones que rodean a los átomos de nitrógeno y oxígeno en el amoniaco y el agua ocupan orbitales híbridos sp^3 como los de CF_4 y CH_4. En el NH_3, tres pares compartidos del nitrógeno ocupan tres de esos orbitales, y el par solitario llena el cuarto. En el H_2O, dos de los orbitales híbridos sp^3 del oxígeno contienen pares de enlace, y dos contienen pares solitarios (Figura 10.13).

Es importante que el lector se dé cuenta de que, como los orbitales híbridos se orientan lo más separados que pueden a fin de minimizar las repulsiones, las geometrías moleculares que predicen son exactamente las que se predicen usando la teoría RPENV. En la tabla 10.2 se resume la información acerca de los orbitales híbridos que se forman a partir de orbitales atómicos *s* y *p*.

Los enlaces en los que hay un traslapo de orbitales "a tope", de modo que la densidad electrónica del enlace queda sobre el eje de enlace, se llaman **enlaces sigma (enlaces σ)**. Los enlaces sencillos de las moléculas diatómicas como H_2 y Cl_2, y también los de las moléculas que se ilustran en las figuras 10.10 a 10.12 (BeF_2, BF_3, . . .) son todos enlaces sigma. Los enlaces N—H y O—H en el amoniaco y el agua, respectivamente, también son enlaces sigma.

El proceso de hibridación se efectúa combinando las funciones matemáticas que describen a los orbitales *s*, *p* o *d* para dar nuevas funciones que predicen las energías y formas de los orbitales híbridos.

Los orbitales atómicos híbridos pueden producir más enlaces, enlaces más fuertes, o ambas cosas, entre átomos, que los orbitales atómicos a partir de los cuales se forman. Los orbitales híbridos producen un mejor traslapo que los orbitales *s*, o los orbitales *p* que están a 90° entre sí. Por ello, los orbitales híbridos tienen una mayor densidad de electrones entre los núcleos de los átomos enlazados, que los orbitales atómicos no hibridados.

TABLA 10.2 **Orbitales híbridos y sus geometrías**

Número de enlaces sencillos y pares solitarios	Orbitales atómicos	Orbitales híbridos	Geometría de pares de electrones	Átomos con orbitales híbridos	Geometría molecular
2 enlaces sencillos; 0 pares solitarios	*s*, uno *p*	dos *sp*	Lineal	Be en $BeCl_2$	Lineal
3 enlaces sencillos; 0 pares solitarios	*s*, dos *p*	tres sp^2	Triangular plana	B en BF_3	Triangular plana
4 enlaces sencillos; 0 pares solitarios	*s*, tres *p*	cuatro sp^3	Tetraédrica	C en CH_4	Tetraédrica
3 enlaces sencillos; 1 par solitario	*s*, tres *p*	cuatro sp^3	Tetraédrica	N en NH_3	Piramidal triangular
2 enlaces sencillos; 2 pares solitarios	*s*, tres *p*	cuatro sp^3	Tetraédrica	O en Cl_2O	Angular (flexionada)

Hibridación en moléculas con enlaces múltiples

En la sección 10.2 se señaló que, para el fin de determinar la geometría molecular, los dos o tres pares de electrones de los enlaces múltiples contribuyen a la geometría molecular tanto como un solo par en un enlace sencillo. Al usar orbitales híbridos para explicar la forma de las moléculas, decimos que los pares de electrones compartidos del enlace múltiple *no* ocupan orbitales híbridos. Así pues, en una molécula con un enlace múltiple, los orbitales híbridos contienen

El problema de desafío conceptual PC-10.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

- pares de electrones que forman enlaces sencillos,
- todos los pares solitarios,
- sólo uno de los pares de electrones compartidos de un doble o triple enlace.

Los pares de electrones de los orbitales *no hibridados* forman el segundo enlace de un doble enlace, y el segundo y tercer enlaces de un triple enlace. Tales enlaces se forman mediante el traslapo *lateral* de orbitales atómicos *p paralelos*. Éstos se llaman **enlaces pi (enlaces π)**. En contraste con los enlaces sigma en los que hay traslapo a lo largo del eje del enlace, se producen orbitales pi cuando orbitales *p* paralelos (como un p_y y otro p_y) se traslapan arriba y abajo del eje del enlace.

Los enlaces del formaldehído, H_2CO, ejemplifican los enlaces sigma y pi. El formaldehído tiene dos enlaces sencillos C—H y un doble enlace C═O.

```
 :O:
  ‖
H—C—H
```

La geometría triangular plana de pares de electrones sugiere una hibridación sp^2 del átomo de carbono para proporcionar tres orbitales sp^2 para enlaces sigma. Dos de estos orbitales híbridos sp^2 forman dos enlaces sigma con orbitales 1*s* de H a medio llenar; el tercer orbital híbrido sp^2 forma un enlace sigma con un orbital a medio llenar del oxígeno (Figura 10.14). El orbital *p no hibridado* del carbono se traslapa lateralmente con un orbital *p* del oxígeno para formar un enlace pi, y completar así un doble enlace entre el carbono y el oxígeno.

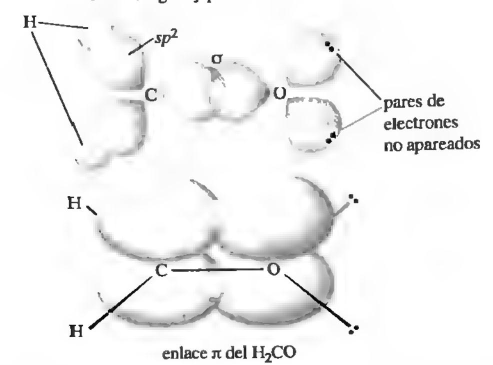
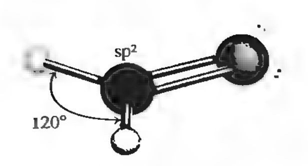


Figura 10.14 Enlaces sigma y pi en el formaldehído. En el formaldehído, los átomos de C y O se hibridan sp^2. El enlace sigma C—O se forma por el traslapo de extremo a extremo de los orbitales híbridos. La hibridación sp^2 deja un orbital no hibridado a medio llenar en cada átomo de C y O. Estos orbitales se traslapan para formar el enlace pi carbono-oxígeno.



Formaldehído, H_2CO

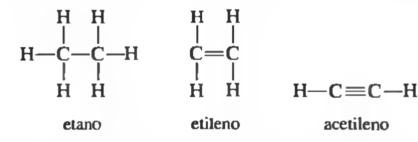
Enlaces en una molécula de formaldehído.

Ejemplo de resolución de problemas 10.3 Orbitales híbridos, enlaces sigma y pi

Use orbitales híbridos y enlaces sigma y pi para describir los enlaces en los hidrocarburos (a) etano (C_2H_6); (b) etileno (C_2H_4); y (c) acetileno (C_2H_4).

Respuesta (a) Carbono: orbitales híbridos sp^3 forman enlaces sigma con tres H y el otro C. (b) Carbono: orbitales sp^2 hibridados forman enlaces sigma con dos H y el otro C; un enlace pi entre átomos de carbono. (c) Carbono: orbitales híbridos sp forman enlaces sigma con un H y el otro C, y dos enlaces pi entre átomos de C.

Explicación Las estructuras de Lewis de los tres compuestos son



(a) En congruencia con los ángulos de enlace tetraédricos de los átomos de carbono con enlaces sencillos, cada átomo de carbono del etano está hibridado sp^3 y todos los enlaces son sigma.

(b) El doble enlace C=C del etileno, al igual que el doble enlace C=O del formaldehído, requiere una hibridación sp^2 del carbono. Dos de los orbitales híbridos sp^2 de cada carbono forman enlaces sigma con átomos de hidrógeno: el tercer orbital híbrido sp^2 se traslapa a tope con un orbital híbrido sp^2 del otro carbono, creando un enlace C—C sigma. El doble enlace entre los átomos de carbono se completa mediante el traslapo lateral de orbitales p paralelos, no hibridados, de cada átomo de carbono para formar un enlace pi. Así, el doble enlace C=C consiste en un enlace sigma y uno pi.

(c) En el acetileno la hibridación sp de cada átomo de carbono está indicada por la geometría lineal. Uno de los orbitales híbridos sp de cada carbono forma un enlace sigma entre C y H; el otro se usa para unir los átomos de carbono con un enlace sigma. Los dos orbitales p no hibridados de cada carbono se traslapan de lado para formar dos enlaces pi y completar el triple enlace. Por tanto, el triple enlace consiste en un enlace sigma y dos enlaces pi, con los enlaces pi mutuamente perpendiculares (a 90°).

Los enlaces del etano, etileno y acetileno se muestran en la figura 10.15.

Práctica de resolución de problemas 10.3

Utilizando conceptos de hibridación y enlaces sigma y pi, explique los enlaces de (a) HCN y (b) metil imina, H_2CNH.

Ejercicio 10.3

Explique por qué un átomo de carbono con hibridación sp^3 no puede formar enlaces pi.

Puesto que los enlaces pi tienen un menor traslapo de orbitales que los sigma, por lo general son más débiles que estos últimos. Así, un doble enlace C=C es más fuerte (y más corto) que un enlace sencillo C—C, pero no dos veces más fuerte; por lo mismo, un triple enlace carbono-carbono, si bien es más fuerte (y corto) que un doble enlace C=C, no es tres veces más fuerte que un enlace sencillo C—C. Además, un doble enlace C=C impide la rotación alrededor del enlace (en condiciones ordinarias). Una consecuencia de esta falta de rotación es la isomería *cis-trans* (⇐ ***pág. 372***).

Hibridación en octetos expandidos

Los átomos centrales del tercer periodo en adelante pueden dar cabida a más de cuatro pares de electrones, o sea, un octeto "expandido" (⇐ ***pág. 368***). Se da cabida a

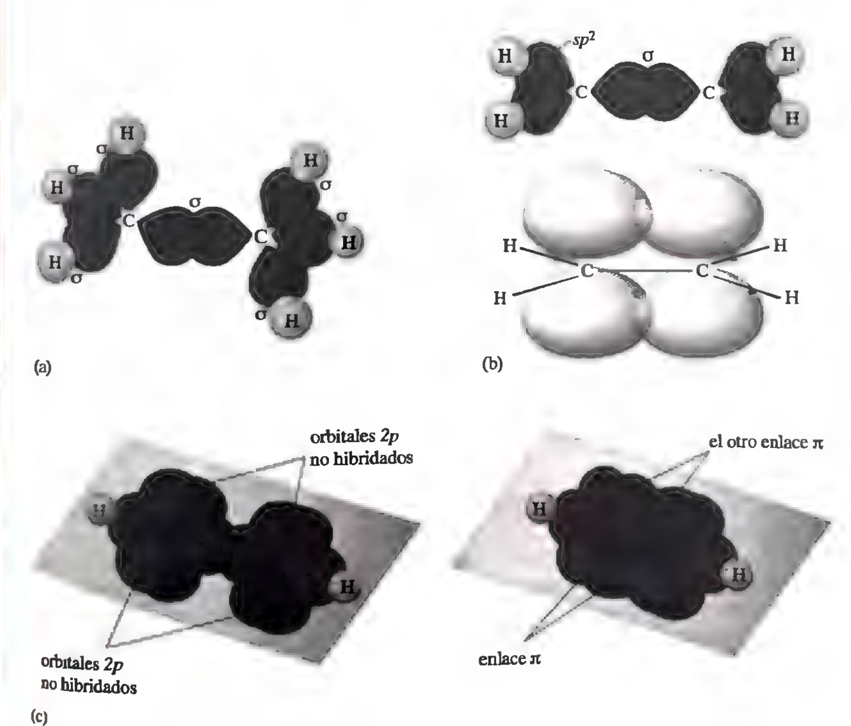


Figura 10.15 Enlaces sigma y pi en el etano, etileno y acetileno. (a) El *etano* no contiene orbitales *p* no hibridados y por ello no tiene enlaces pi. (b) El *etileno* tiene un orbital *p* no hibridado en cada átomo de carbono; estos orbitales se traslapan para formar un enlace pi además de los enlaces sigma formados por el traslapo de los orbitales hibridados sp^2 entre los átomos de carbono. (c) Los átomos de carbono del *acetileno* están hibridados *sp*. Por tanto, cada uno tiene dos orbitales *p* no hibridados, que se traslapan para formar dos enlaces pi. También hay un enlace sigma formado por el traslapo de los orbitales híbridos *sp*.

(a) (b)

Figura 10.16 Hibridación empleando orbitales d para formar orbitales híbridos (a) dsp^3 y (b) d^2sp^3. Los cinco orbitales híbridos dsp^3 se forman por la hibridación de un orbital d, un orbital s y tres orbitales p. Los seis orbitales híbridos d^2sp^3 provienen de la hibridación de dos orbitales d, uno s y tres p.

La hibridación de los cinco orbitales atómicos correctos produce cinco orbitales híbridos dsp^3; la hibridación de los seis orbitales atómicos apropiados produce seis orbitales híbridos d^2sp^3.

los pares de electrones de enlace y solitarios hibridando orbitales atómicos d además de s y p. Al incluir orbitales atómicos d, se obtienen otros dos tipos de orbitales híbridos, llamados **orbitales híbridos dsp^3** y **d^2sp^3** (Figura 10.16).

Un orbital atómico s + tres orbitales atómicos p + un orbital atómico d ⟶ cinco orbitales híbridos dsp^3

y

Un orbital atómico s + tres orbitales atómicos p + dos orbitales atómicos d ⟶ seis orbitales híbridos d^2sp^3

La hibridación de orbitales s, p y d coincide con la geometría molecular según la teoría RPENV (Figura 10.7).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 10.4 Hibridación y octetos expandidos

Describa la hibridación alrededor del átomo de azufre central y los enlaces del SF_4 y el SF_6.

Respuesta SF_4: dsp^3, cuatro enlaces sigma; SF_6: d^2sp^3, seis enlaces sigma

Explicación Comenzamos con la estructuras de Lewis de cada compuesto.

En el SF_4 hay cinco pares de electrones alrededor del azufre: cuatro pares de enlace y uno solitario. Esto requiere cinco orbitales híbridos, que pueden producirse por hibridación dsp^3. Los cuatro enlaces sigma se forman por el traslapo a tope de los orbitales híbridos dsp^3 a medio llenar y orbitales del flúor a medio llenar; el par solitario está en el orbital híbrido restante. El SF_4 tiene una geometría bipiramidal triangular de pares de electrones y una geometría molecular oscilante (Figura 10.7).

Los seis pares de enlace alrededor del azufre en el SF_6 están en seis orbitales d^2sp^3 que forman seis enlaces sigma con seis átomos de flúor. Los seis pares de electrones de enlace se orientan hacia las esquinas de un octaedro, así que la geometría de esta molécula es octaédrica de pares de electrones y molecular (Figura 10.7).

Práctica de resolución de problemas 10.4

Describa la hibridación del átomo central y los enlaces en (a) PF_6^-; (b) IF_3; y (c) ICl_4^-.

10.4 POLARIDAD MOLECULAR

Recuerde que en la sección 9.11 vimos que es posible predecir la polaridad de un enlace covalente a partir de la diferencia de electronegatividad de los dos átomos unidos por el enlace. No obstante, *una molécula que tiene enlaces polares podría ser polar o no.* Dependiendo de la forma tridimensional de la molécula, las contribuciones de dos o más enlaces polares podrían cancelarse mutuamente, y en este caso se trata de una **molécula no polar.** En una **molécula polar** hay una acumulación de densidad electrónica hacia un extremo de la molécula, lo que confiere a ese extremo una carga parcial negativa, $\delta-$, y deja el otro extremo con una carga parcial positiva de igual valor, $\delta+$ (Figura 10.17).

Antes de examinar los factores que determinan si una molécula es polar o no, veamos la medición experimental de la polaridad de las moléculas. Las moléculas polares experimentan una fuerza en un campo eléctrico que tiende a alinearlas con el campo (Figura 10.18). Cuando el campo eléctrico se produce con un par de placas con carga opuesta, el extremo positivo de cada molécula es atraído hacia la placa negativa y el extremo negativo es atraído hacia la placa positiva. El grado en que las moléculas se alinean con el campo depende de su **momento dipolar,** que se define como el producto de la magnitud de las cargas parciales ($\delta+$ y $\delta-$) por la distancia de separación entre ellas. La unidad derivada del momento dipolar es coulomb-metro; una unidad derivada más cómoda es el debye (D), definido como $1\ D = 3.34 \times 10^{-30}\ C \cdot m$. En la tabla 10.3 se dan algunos valores experimentales representativos. Las moléculas no polares tienen un momento dipolar de cero; los momentos dipolares de las moléculas polares siempre son mayores que cero y aumentan al aumentar la polaridad de la molécula.

Para predecir si una molécula es polar o no, necesitamos considerar si la molécula tiene o no enlaces polares y las posiciones relativas de estos enlaces. Podemos correlacionar los tipos de geometría molecular con el momento dipolar aplicando una

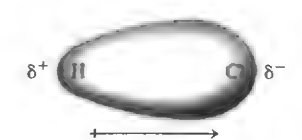


Figura 10.17 Una molécula polar. En una molécula polar, la densidad de electrones de valencia está desplazada un poco hacia un lado de la molécula. La flecha apunta hacia el extremo parcialmente negativo de la molécula; el signo más indica el extremo parcialmente positivo. Los $\delta+$ y $\delta-$ indican cargas parciales positiva y negativa en los extremos de las moléculas.

TABLA 10.3 Momentos dipolares selectos

Molécula	Momento dipolar (D)
H_2	0
HF	1.78
HCl	1.07
HBr	0.79
HI	0.38
ClF	0.88
BrF	1.29
BrCl	0.52
H_2O	1.85
H_2S	0.95
CO_2	0
NH_3	1.47
NF_3	0.23
NCl_3	0.39
CH_4	0
CH_3Cl	1.92
CH_2Cl_2	1.60
$CHCl_3$	1.04
CCl_4	0

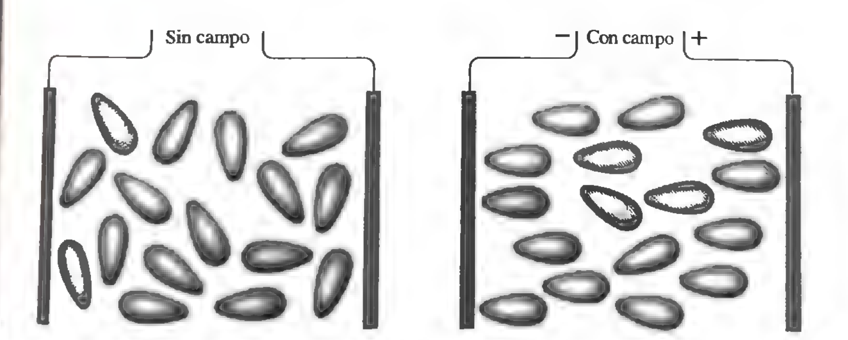


Figura 10.18 Moléculas polares en un campo eléctrico. Las moléculas polares experimentan una fuerza en un campo eléctrico, que tiende a alinearlas de modo que los extremos con carga opuesta de moléculas adyacentes estén más cercanos entre sí.

regla general a una molécula del tipo AB_n (A es el átomo central, B es el átomo terminal, n es el número de átomos terminales). Una molécula así *no* será polar si satisface *todas* las condiciones que siguen:

Moléculas no polares

- Todos los átomos (o grupos) terminales son iguales, y
- Todos los átomos (o grupos) terminales están dispuestos simétricamente alrededor del átomo central, A, en la disposición geométrica que se da en la figura 10.4, y
- Los átomos (o grupos) terminales tienen las mismas cargas parciales.

Esto quiere decir que aquellas moléculas cuya geometría molecular es la de la figura 10.4 no pueden ser polares si sus átomos (o grupos) terminales son iguales

Por otra parte, una molécula es *polar* si cumple con *cualquiera* de las condiciones siguientes:

Moléculas polares

- Uno o más átomos terminales son diferentes de los otros, *o*
- Los átomos terminales no están dispuestos simétricamente.

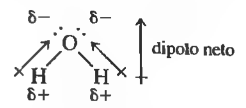
Consideremos, por ejemplo, los momentos dipolares de CF_4 ($\mu = 0$ D) y CF_3H ($\mu = 1.60$ D). Ambos tienen la misma forma molecular con sus átomos dispuestos tetraédricamente alrededor de un átomo de carbono central. Todos los átomos de F terminales son iguales en el CF_4, así que tienen las mismas cargas parciales. En cambio, los átomos terminales del CF_3H no son todos iguales; el F es más electronegativo que el H, lo que hace que el dipolo del enlace C—F tenga una carga negativa parcial más grande que el de C—H. Por consiguiente, el CF_4 es una molécula no polar y el CF_3H es polar.

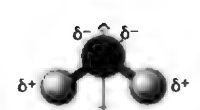
Como ejemplo adicional, consideremos el dióxido de carbono, CO_2, una molécula triatómica lineal. Cada enlace C═O es polar porque el O es más electronegativo que el C, así que el O es el extremo parcialmente negativo del dipolo del enlace. La contribución al momento dipolar de cada enlace (el dipolo del enlace) se representa con el símbolo $\leftarrow\!\!+\!\!\rightarrow$, en el que el signo más indica la carga positiva parcial y la flecha apunta al extremo parcialmente negativo del enlace. Podemos usar las flechas para estimar si una molécula es polar o no.

$$\overset{\longleftarrow\!+\quad +\!\longrightarrow}{\underset{\delta- \quad \delta+ \quad \delta-}{O{=}C{=}O}} \qquad \text{no hay dipolo neto}$$

Todos los átomos de O están a la misma distancia del átomo de C, ambos tienen la misma carga $\delta-$, y están dispuestos simétricamente a cada lado del C. Por tanto, sus dipolos de enlace se cancelan y producen un momento dipolar molecular de cero. Aunque cada enlace C═O es polar, el CO_2 es una molécula no polar.

La situación es diferente en el agua, una molécula triatómica angular. Aquí, ambos enlaces O—H son polares, y los átomos de H tienen la misma carga $\delta+$.





Polaridad de la molécula de agua. Los enlaces O—H del agua son polares, y la molécula de agua es polar con un momento dipolar molecular de 1.85 D.

Observe, empero, que los dos dipolos de enlace no están dispuestos simétricamente; no apuntan directamente uno al otro o en la dirección opuesta, sino que se suman para dar un momento dipolar molecular de 1.85 D (Tabla 10.3). Así, el agua es una molécula polar (Figura 10.19).

Figura 10.19 El agua es una molécula polar. La carga eléctrica de un globo desvía un chorro de moléculas de agua polares por atracción electrostática. *(C. D. Winters)*

Ejercicio 10.4 Moléculas polares

Explique por qué el amoniaco, NH_3, es una molécula polar (1.47 D) aunque todos sus átomos terminales son iguales.

Usar un horno de microondas para hacer rosetas de maíz o calentar la cena es una útil aplicación del hecho de que el agua es una molécula polar. La mayor parte de los alimentos tienen un elevado contenido de agua. Cuando las moléculas de agua de la comida absorben radiación de microondas, giran para alinearse con las crestas y valles de la radiación oscilante. A medida que las moléculas de agua son sacudidas, se rompen sus puentes de hidrógeno intermoleculares. La energía que se desprende cuando estos enlaces vuelven a formarse, calienta el resto de la comida. El generador de radiación (magnetrón) del horno produce radiación de microondas que oscila a 2.45 GHz (2.45 gigahertz, $2.45 \times 10^9\ s^{-1}$), que es casi la velocidad óptima para hacer girar las moléculas del agua. Así, la pizza que sobró se puede calentar rápidamente cuando nos da hambre ya entrada la noche.

Ejemplo de resolución de problemas 10.5 Polaridad molecular

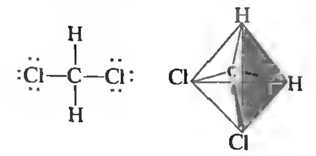
¿El diclorometano (CH_2Cl_2) y el trifluoruro de boro (BF_3) son polares o no polares? Si son polares, indique la dirección de la polaridad.

Respuesta El CH_2Cl_2 es polar;

$H^{\delta+}$, C, H $\delta+$, Cl $\delta-$, Cl $\delta-$

El BF_3 no es polar.

Explicación



Por la estructura de Lewis del CH_2Cl_2, podríamos estar tentados a decir que el CH_2Cl_2 no es polar porque los hidrógenos están en posiciones opuestas, lo mismo que los cloros. Sin embargo, el CH_2Cl_2 es una molécula tetraédrica en la que ni los átomos de hidrógeno ni los de cloro están diametralmente opuestos, así que los enlaces dipolares que haya no se cancelarán. Puesto que el Cl es más electronegativo que el C, mientras que el H es menos electronegativo, la carga negativa es atraída del H hacia el Cl, y el CH_2Cl_2 tiene un dipolo neto (μ = 1.60 D) con el extremo negativo en los átomos de Cl.

$H^{\delta+}$, C, H $\delta+$, Cl $\delta-$, Cl $\delta-$ — dipolo neto

Como se predice para una molécula que tiene tres pares de electrones alrededor del átomo central, el BF_3 es triangular plano.

F, B, F, F — no hay dipolo neto

Puesto que el F es más electronegativo que el B, los enlaces B—F son polares, y el extremo parcialmente negativo es el F. No obstante, la molécula no es polar porque los tres átomos de F terminales son idénticos, tienen la misma carga parcial, y están dispuestos simétricamente alrededor del átomo de B central. El dipolo de cada enlace B—F se cancela con los dipolos de los dos enlaces B—F opuestos.

Práctica de resolución de problemas 10.5

Para cada una de las moléculas que siguen, decida si la molécula es polar y, si lo es, qué lado es parcialmente positivo y qué lado es parcialmente negativo: (a) $BFCl_2$; (b) NH_2Cl; (c) SCl_2.

Ejercicio 10.5 **Momentos dipolares**

Explique las diferencias en los momentos dipolares de
(a) HI (0.38 D) y HBr (0.79 D)
(b) CH_3Cl (1.92 D), CH_3Br (1.81 D) y CH_3I (1.62 D)

10.5 INTERACCIONES NO COVALENTES Y FUERZAS ENTRE MOLÉCULAS

Las moléculas se atraen entre sí; en cierto sentido son "pegajosas". La "adherencia" de las moléculas siempre es, de alguna manera, el resultado de la atracción entre cargas opuestas. Como acabamos de ver, los extremos positivo y negativo de diferentes moléculas polares se pueden atraer mutuamente. Sin embargo, incluso las moléculas no polares tienen cierta atracción unas con otras, como veremos en esta sección donde se explican las diversas atracciones moleculares.

Los átomos de una molécula se mantienen unidos por enlaces químicos cuya fuerza va de 150 a 1000 kJ/mol. Otras fuerzas de atracción más débiles, llamadas **fuerzas intermoleculares** o **atracciones intermoleculares,** atraen una molécula a otra. Por ejemplo, se requieren 1652 kJ para romper 4 mol de enlaces covalentes C—H y separar el átomo de C y los cuatro átomos de H de todas las moléculas de 1 mol de moléculas de metano:

$$CH_4 \xrightarrow[\text{enlaces químicos } 4 \times 417 \text{ kJ/mol} = 1656 \text{ kJ/mol}]{\text{vencer fuerzas de}} C + 4\,H$$

Pero sólo se requieren 8.9 kJ para separar unas de otras 1 mol de moléculas de metano que están muy juntas en el metano líquido, a fin de evaporar el líquido y convertirlo en metano gaseoso.

$$CH_4 \cdots CH_4 \xrightarrow[\text{intermolecular } 8.9 \text{ kJ/mol}]{\text{vencer fuerza}} CH_4 + CH_4$$

Las atracciones intermoleculares son más débiles que los enlaces covalentes porque no son el resultado de compartir pares de electrones entre átomos; es decir, son **interacciones no covalentes:** fuerzas de atracción que no son enlaces iónicos y que son diferentes de los enlaces covalentes. Las interacciones no covalentes entre moléculas (fuerzas *inter*moleculares) explican el punto de fusión, el punto de ebullición y otras propiedades de las sustancias que no son iónicas. Las interacciones no covalentes entre diferentes partes de la misma molécula grande (fuerzas *intra*moleculares) mantienen las moléculas de importancia biológica con la forma exacta que requieren para desempeñar sus funciones. Por ejemplo, un gran número de interacciones no covalentes entre las dos cadenas del DNA establecen la estructura de doble hélice de esa molécula de gran tamaño. Sin embargo, las interacciones no covalentes individuales dentro del DNA son lo bastante débiles como para que sean vencidas en condiciones fisiológicas, lo cual hace posible la separación de las dos cadenas del DNA para copiarlos.

*Intra*molecular significa *dentro* de una molécula; *inter*molecular significa *entre* dos o más moléculas distintas.

En las siguientes secciones exploraremos estos tipos de interacciones no covalentes: fuerzas de London, atracciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno.

Fuerzas de London

Las fuerzas de London recibieron su nombre en reconocimiento de la labor de Fritz London, quien estudió extensamente los orígenes y la naturaleza de tales fuerzas. Las fuerzas de London también se llaman *fuerzas de dispersión.*

Las **fuerzas de London** se presentan en *todas* las sustancias moleculares. Son el resultado de la atracción entre los extremos positivo y negativo de dipolos inducidos en moléculas adyacentes. Cuando los electrones de una molécula adquieren momentáneamente una distribución no uniforme, provocan que en una molécula vecina se

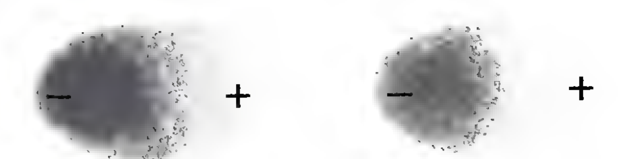
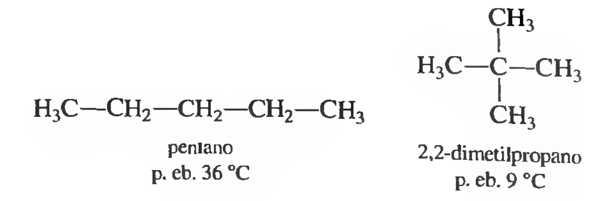


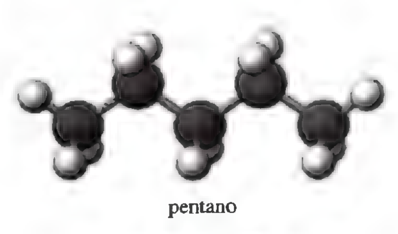
Figura 10.20 **Origen de las fuerzas de London.** Estas fuerzas de atracción surgen cuando los electrones tienen momentáneamente una distribución no uniforme en la molécula de la izquierda, la cual tiene una carga positiva temporal que está cercana a la molécula de la derecha. La carga positiva atrae los electrones de la molécula de la derecha, creando temporalmente un dipolo inducido (una distribución de electrones no balanceada) en esa molécula.

forme temporalmente un **dipolo inducido.** En la figura 10.20 se ilustra cómo una molécula con una falta de uniformidad momentánea en la distribución de su carga eléctrica puede inducir un dipolo en una molécula vecina por un proceso llamado **polarización.** Incluso los átomos de gases nobles, las moléculas de gases diatómicos como el oxígeno, nitrógeno y cloro (que deben ser no polares) y las moléculas de hidrocarburos no polares como CH_4 y C_2H_6 tienen tales dipolos instantáneos.

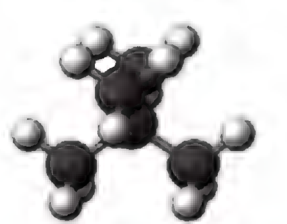
La intensidad de las fuerzas de London depende de la facilidad con que se polarizan los electrones de una molécula, y esto depende del número de electrones en la molécula y de la fuerza con que los sujeta la atracción nuclear. En general, cuantos más electrones haya en una molécula más fácilmente podrán polarizarse. Así, las moléculas grandes con muchos electrones son relativamente polarizables. En contraste, las moléculas más pequeñas son menos polarizables porque tienen menos electrones. Las fuerzas de London varían entre aproximadamente 0.05 y 40 kJ/mol.

Cuando examinamos los puntos de ebullición de varios grupos de moléculas no polares pronto se hace evidente el efecto del número de electrones (Tabla 10.4). (Este efecto también se correlaciona con la masa molar: cuanto más pesado es un átomo o molécula, más electrones tiene.) Resulta interesante que la forma molecular también puede desempeñar un papel en la formación de fuerzas de London. Dos de los isómeros del pentano —el pentano de cadena lineal y el 2,2-dimetilpropano (ambos con la fórmula molecular C_5H_{12})— difieren en su punto de ebullición en 27 °C. La forma lineal de la molécula de *n*-pentano permite un contacto estrecho con las moléculas adyacentes a todo su largo, mientras que la molécula de 2,2-dimetilpropano, más esférica, no permite ese contacto.





pentano



2,2-dimetilpropano

Estructura y punto de ebullición. Los puntos de ebullición del pentano y el 2,2-dimetilpropano difieren a causa de diferencias en su estructura molecular aunque el número total de electrones en cada molécula es el mismo.

Atracciones dipolo-dipolo

Una **atracción dipolo-dipolo** es una interacción no covalente entre dos moléculas *polares* o dos grupos polares de la misma molécula si ésta es grande. En la sección anterior explicamos cómo se forman moléculas que contienen dipolos permanentes cuando se enlazan simétricamente con átomos con electronegatividad diferente. Las moléculas que son dipolos se atraen entre sí cuando la región positiva de una está cerca de la región negativa de otra (Figura 10.21).

TABLA 10.4 Efecto del número de electrones sobre el punto de ebullición de sustancias no polares

Gases nobles			Halógenos			Hidrocarburos		
	Núm. elec.	p.eb. (°C)		Núm. elec.	p.eb (°C)		Núm. elec.	p.eb. (°C)
He	4	−269	F_2	38	−188	CH_4	16	−161
Ne	20	−246	Cl_2	71	−34	C_2H_6	30	−88
Ar	40	−186	Br_2	160	59	C_3H_8	44	−42
Kr	84	−152	I_2	254	184	C_4H_{10}*	58	0

*Butano

En un líquido las moléculas están muy cercanas entre sí y se atraen por sus fuerzas intermoleculares. Las moléculas deben tener suficiente energía para vencer esas fuerzas de atracción, para que un líquido pueda entrar en ebullición. Así pues, el punto de ebullición de un líquido depende de las fuerzas intermoleculares. Si se requiere más energía para vencer las atracciones entre las moléculas del líquido A que aquéllas entre las moléculas del líquido B, el punto de ebullición de A será más alto que el de B. Recíprocamente, menores atracciones intermoleculares dan pie a puntos de ebullición más bajos.

En la tabla 10.5 se dan los puntos de ebullición de varias sustancias no polares y polares con número comparable de electrones (y por tanto fuerzas de London comparables). En general, cuanto más polares sean las moléculas de una sustancia, más alto será su punto de ebullición, siempre que las fuerzas de London sean similares. El punto de ebullición más bajo de las sustancias no polares, en comparación con el de las sustancias polares de la tabla 10.5, reflejan esto. Las fuerzas dipolo-dipolo varían entre 5 y 25 kJ/mol, y las fuerzas de London (0.05 a 40 kJ/mol) pueden ser más fuertes. Por ejemplo, las fuerzas de London de magnitud mayor en el HI hacen que tenga un punto de ebullición más alto (−36 °C) que el HCl (−85 °C), aunque el HCl es más polar. Sin embargo, si sus fuerzas de London son similares, una sustancia más polar tendrá interacciones intermolecularas más fuertes que una menos polar.

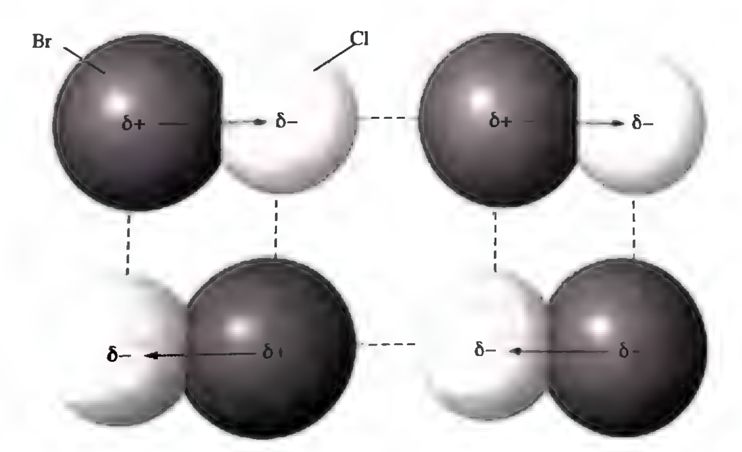


Figura 10.21 Atracciones dipolo-dipolo (líneas punteadas) entre moléculas de BrCl. La molécula de BrCl es polar y el átomo de Cl, más electronegativo, atrae electrones alejándolos del átomo de Br, el cual adquiere una carga parcial positiva. La región parcialmente negativa de una molécula es atraída hacia la región parcialmente positiva de la molécula vecina.

TABLA 10.5 Números de electrones y puntos de ebullición de sustancias no polares y polares

Moléculas no polares			Moléculas polares		
	Núm. elec.	p. eb. (°C)		Núm. elec.	p. eb. (°C)
N_2	28	−196	CO	28	−192
SiH_4	32	−112	PH_3	34	−88
GeH_4	77	−90	AsH_3	78	−62
Br_2	160	59	ICl	162	97

Ejercicio 10.6 Fuerzas dipolo-dipolo

Haga un dibujo como el de la figura 10.21 con cuatro moléculas de CO para indicar las fuerzas dipolo-dipolo entre las moléculas de CO.

Puentes de hidrógeno

Un tipo especialmente importante de fuerza dipolo-dipolo es el que se forma entre un átomo de hidrógeno unido en forma covalente con un átomo fuertemente electronegativo que tiene pares de electrones solitarios. Por lo regular el átomo muy electronegativo es flúor, oxígeno o nitrógeno. Debido a la diferencia de electronegatividad, la densidad electrónica se desplaza hacia F, O o N haciendo que este átomo adquiera una *carga parcial negativa*. El resultado es que un átomo de hidrógeno unido al átomo de nitrógeno, oxígeno o flúor adquiere una *carga parcial positiva*.

El **puente de hidrógeno** es la atracción entre un átomo de hidrógeno parcialmente positivo y un par solitario que está en un átomo pequeño muy electronegativo (F, O o N). Los puentes de hidrógeno suelen representarse con líneas punteadas (. . .) entre los átomos. Así, el hidrógeno forma un "puente" entre dos átomos altamente electronegativos, X y Z, de dos moléculas distintas,

$$\overset{\delta-}{X}—\overset{\delta+}{H}\cdots\overset{\delta-}{Z}—$$

↑ puente de hidrógeno

Se pueden formar puentes de hidrógeno entre moléculas o dentro de una molécula, y se les llama puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares, respectivamente.

o un puente entre tales átomos en la misma molécula, sobre todo si las moléculas son grandes. Un átomo de hidrógeno está unido de forma covalente a uno de los átomos electronegativos (X) y electrostáticamente (atracción positivo-negativo) a un par solitario del otro (Z). Cuanto mayor sea la electronegatividad del átomo conectado al H, mayor será la carga parcial positiva en el H y por ende mayor la fuerza del puente de hidrógeno.

El átomo de hidrógeno es muy pequeño y su carga parcial positiva está concentrada en un volumen muy pequeño, por lo que puede acercarse mucho al par solitario para ejercer una fuerza dipolo-dipolo especialmente fuerte a través de un puente de hidrógeno. La fuerza de los puentes de hidrógeno varía entre 10 y 40 kJ/mol; sin embargo, es común que haya muchos puentes de hidrógeno en una muestra de materia, y el efecto global puede ser notable. Un ejemplo de este objeto se observa en

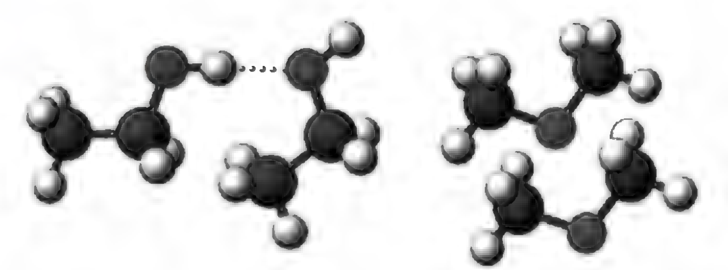


Figura 10.22 Interacciones no covalentes en el etanol y el éter metílico. Las moléculas tienen el mismo número de electrones, así que las fuerzas de London son aproximadamente iguales. Una molécula de etanol tiene un grupo OH, lo que implica que hay fuerzas tanto de dipolos como de puentes de hidrógeno que atraen a las moléculas de etanol entre sí. La molécula del éter metílico es polar, pero no hay puentes de hidrógeno, así que las fuerzas intermoleculares no covalentes son más débiles que en el etanol.

los puntos de fusión y de ebullición del etanol. Al principio del capítulo señalamos la gran diferencia entre los puntos de fusión y de ebullición del etanol y del éter metílico, ambos con la fórmula molecular C_2H_6O.

Compuesto	Momento dipolar, D	Punto de fusión, °C	Punto de ebullición, °C
Etanol, $CH_3CH_2—O—H$	1.69	−114.1	78.29
Eter, metílico $CH_3—O—CH_3$	1.30	−141.5	−24.8

Las diferencias se deben a que los enlaces O—H del etanol hacen posible la formación de puentes de hidrógeno, cosa que no sucede en el éter metílico porque no hay enlaces O—H (Figura 10.22).

Los halogenuros de hidrógeno también ilustran los importantes efectos de los puentes de hidrógeno (Figura 10.23). El punto de fusión del fluoruro de hidrógeno (HF), el halogenuro de hidrógeno más ligero, es mucho más alto que lo esperado; esto se atribuye a los puentes de hidrógeno, que no ocurren en los demás halogenuros de hidrógeno.

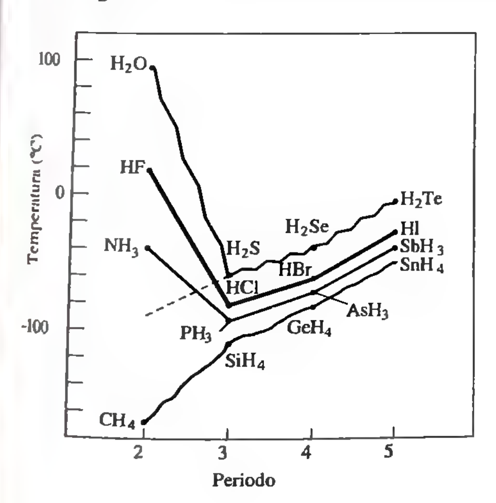
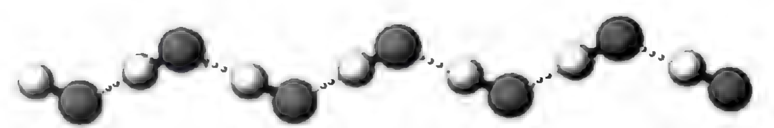


Figura 10.23 Punto de ebullición de algunos compuestos simples que contienen hidrógeno. Las líneas conectan moléculas que contienen átomos del mismo grupo periódico. El efecto de los puentes de hidrógeno es evidente en los altos puntos de ebullición de H_2O, HF y NH_3. La línea punteada predice dónde estaría el H_2O si no hubiera puentes de hidrógeno.



Puentes de hidrógeno en HF

Los puentes de hidrógeno son especialmente fuertes entre las moléculas de agua y son la causa de muchas de las singulares propiedades de esta sustancia (Sección 16.1). Los compuestos de hidrógeno de los elementos vecinos al oxígeno y de los miembros de su familia en la tabla periódica, son gases a temperatura ambiente: CH_4, NH_3, H_2S, H_2Se, H_2Te, PH_3 y HCl. En cambio, el H_2O es líquida a temperatura ambiente, lo que indica un alto grado de atracción intermolecular. En la figura 10.23 puede verse que el punto de ebullición del agua es unos 200 °C más alta de lo que se predeciría si no hubiera puentes de hidrógeno.

En el agua líquida y sólida, donde las moléculas están lo bastante cerca como para interactuar, el átomo de hidrógeno de una molécula de agua es atraído hacia el par de electrones solitarios del átomo de oxígeno de una molécula de agua adyacente. Dado que cada átomo de hidrógeno puede formar un puente con un átomo de oxígeno de otra molécula de agua, y como cada átomo de oxígeno tiene dos pares solitarios, cada molécula de agua puede participar en cuatro puentes de hidrógeno con otras cuatro moléculas de agua (Figura 10.24). El resultado es un cúmulo tetraédrico de moléculas de agua alrededor de la molécula de agua central.

En la sección 10.8 consideraremos el papel crucial que los puentes de hidrógeno desempeñan en la estructura del DNA, la molécula en la que se almacena la herencia genética de todos los seres vivos.

La estructura del agua sólida se describe en la sección 15.1 y se muestra en la portada de este libro.

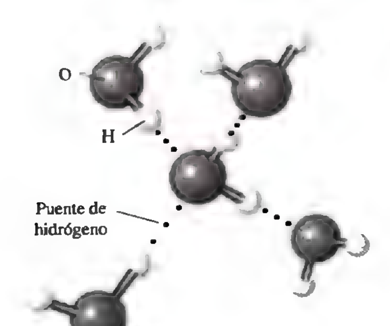


Figura 10.24 Puentes de hidrógeno entre una molécula de agua y sus vecinas. Cada molécula de agua puede participar en cuatro puentes de hidrógeno, uno por cada átomo de hidrógeno y dos por los dos pares solitarios del oxígeno. Puesto que cada puente de hidrógeno se comparte entre dos moléculas de agua, hay dos puentes de hidrógeno por molécula.

Ejercicio 10.7 Fuerza de los puentes de hidrógeno

De los tres puentes de hidrógeno, F—H···F—, O—H···O— y N—H···N—, ¿cuál es el más fuerte? Explique por qué.

Ejemplo de resolución de problemas 10.6 Fuerzas moleculares

¿Qué tipos de fuerzas se vencen en los siguientes cambios?

(a) La evaporación de metanol líquido, CH_3OH
(b) La descomposición de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en agua y oxígeno
(c) La fusión del etano, C_2H_6
(d) La ebullición del HCl líquido.

Respuesta: (a) Puentes de hidrógeno y fuerzas de London; (b) enlaces covalentes entre átomos de oxígeno; (c) fuerzas de dispersión de London; (d) interacciones dipolo-dipolo

Explicación

(a) Las moléculas de metanol tienen un átomo de hidrógeno enlazado a un átomo muy electronegativo con un par solitario de electrones. Por tanto, las moléculas de metanol pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, y esto se refleja en su elevado punto de ebullición. También actúan fuerzas de London.

```
   H          H  H
   |   ..     |  |
H—C—O····:O—C—H
   |   ..     |  |
   H          H  H
```

(b) Éste no es un caso de vencer una fuerza intermolecular, sino más bien una *intra*molecular, un enlace covalente. La descomposición del peróxido de hidrógeno implica romper el enlace covalente O—O de la molécula de HOOH.

$$2\ HO—OH(\ell) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Retrato de un científico • *Art Fry*

Art Fry no es un nombre muy conocido, pero ayudó a crear un producto de papel que muchos usamos, las notas Post-it®, esas hojitas autoadheribles que parecen estar por todos lados. Fry, ingeniero químico de la 3M Company, creó las notas Post-it a mediados de la década de 1970 para satisfacer una necesidad personal. Cuando solía cantar en un coro de su iglesia, se percató que usar tiras de papel para marcar las páginas de su libro de himnos no funcionaba muy bien. Las tiras de papel eran difíciles de manejar y se caían en forma inesperada, por lo que perdía las marcas en los momentos más críticos. Fry comentó "No sé si fue por un sermón aburrido o por una inspiración divina, pero mi mente comenzó a divagar y de repente pensé en un adhesivo que había descubierto varios años atrás otro científico de 3M, el doctor Spencer Silver". Ese adhesivo había sido desechado por el doctor Silver porque no era lo bastante fuerte como para unir dos cosas de forma permanente, lo cual había sido su objetivo original.

La inspiración de Fry aquel domingo fue reconocer que lo que necesitaba para marcar su libro de himnos era, como él lo describió, "un adhesivo temporalmente permanente". Al día siguiente en el trabajo, Fry aplicó el adhesivo de Silver, descubierto en 1968, a trozos de papel y comprobó que el adhesivo no funcionaba tan bien como deseaba.

Fry y sus colaboradores en 3M dedicaron más de un año en investigaciones adi-

Spencer Silver (izquierda) y Art Fry.
(Cortesía de 3M Corporation)

cionales para desarrollar lo que se conoce como un adhesivo sensible a la presión (PSA, por sus siglas en inglés) que tuviera el grado exacto de adhesividad: lo bastante fuerte para que el papel se adhiriera, pero lo bastante suave para poderlo desprender.

Fry creó un *primer* químico que, aplicado a papel para notas y cubierto por el PSA de Silver, permitía quitar juntos el papel y el adhesivo, en lugar de que este último se quedara pegado a la superficie. Las fuerzas intermoleculares entre el adhesivo y el papel son las que permiten que esto sea posible. Las fórmulas de la base para el *primer* y el adhesivo de las notas Post-it no son del dominio público, para proteger la inversión en las investigaciones de 3M en el desarrollo del producto.

Una vez que se encontró la combinación correcta de *primer* y adhesivo, fue necesario inventar una máquina que pudiera fabricar las notas Post-it como una pila de hojas alineadas con precisión, lo cual no era nada fácil. Fry diseñó y construyó una máquina prototipo en el sótano de su casa, ¡y luego tuvo que romper paredes para poder sacar la máquina!

Fry también se dio cuenta de que el potencial de las hojas de papel removibles iba mucho más allá de marcar partituras o páginas de un libro. El visualizó el uso que les damos actualmente: una nota removible que puede pegarse en casi cualquier lugar. Puesto que nunca se había comercialziado antes un producto así, los funcionarios de 3M estaban escépticos de que los consumidores encontrarían usos para él. Según Fry, "... las cosas nuevas a menudo requieren palabras nuevas para describirlas. Sin una muestra de las notas los compradores no podrían entender su utilidad". Sin embargo, una vez que se distribuyeron muestras gratis, los bloques Post-it pronto se convirtieron en un artículo común en el hogar y la oficina.

Adaptado de R. M. Roberts: Serendipity: Accidental Discoveries in Science. *Nueva York, John Wiley & Sons, Inc., 1989; y C. Plummer: Chem Matters, diciembre de 1993, pág. 13.*

(c) El etano es una molécula no polar, así que las fuerzas de dispersión (de London) son las principales fuerzas entre las moléculas del etano sólido. El etano se funde cuando se vencen estas fuerzas a la temperatura relativamente baja de −88 °C.
(d) La molécula de HCl es polar porque el átomo de Cl es más electronegativo que el de H. Por tanto, hay que vencer fuerzas de London (que siempre están presentes) y fuerzas dipolo-dipolo. Las moléculas de HCl adyacentes pueden interactuar por medio de fuerzas dipolo-dipolo de las siguientes maneras:

H—Cl---H—Cl o
```
H—Cl
¦   ¦
Cl—H
```

Práctica de resolución de problemas 10.6

Decida qué tipos de fuerzas intermoleculares intervienen en la atracción entre (a) N_2 y N_2, (b) CO_2 y H_2O, y (c) CH_3OH y NH_3.

Figura 10.25 Imágenes especulares no superponibles. Su mano izquierda es una imagen especular *no superponible* de su mano derecha. Aunque la imagen en el espejo de su mano derecha se ve igual que su mano izquierda, si coloca una mano directamente sobre la otra verá que no son idénticas. Por tanto, son imágenes especulares no superponibles.

Figura 10.26 Conchas diestras. Las conchas marinas tienen una "mano", es decir, son quirales. Casi todas las conchas marinas son diestras. Si sostiene una concha en su mano derecha con el pulgar extendido apuntando desde el extremo angosto hacia el ancho, sus dedos se enroscarán alrededor de la concha igual que la concha se enrosca desde afuera hacia el centro. La concha que esta persona sujeta en su mano izquierda es una rareza: una concha zurda. *(C. D. Winters)*

10.6 MOLÉCULAS QUIRALES

Ya vimos un tipo de isomería que es el resultado de diferentes acomodos de los mismos átomos en el espacio: la isomería *cis-trans* (*⇐ pág. 372*). Hay otra isomería un tanto más sutil, relacionada con la mano. ¿Es usted diestro o zurdo? Sea cual sea nuestra preferencia, aprendemos a una edad temprana que un guante derecho no se puede poner en la mano izquierda y viceversa. Nuestras manos son imágenes en el espejo una de la otra, y no pueden superponerse (Figura 10.25).

Un objeto que no se puede superponer a su imagen en el espejo se denomina **quiral.** Los objetos que sí pueden superponerse a su imagen en el espejo son **aquirales.** Deténgase a pensar en el grado en que la quiralidad forma parte de nuestra vida cotidiana. Ya hablamos de la quiralidad de las manos (y los pies). Las conchas de mar helicoidales son quirales, y en su mayor parte forman una espiral hacia la derecha como un tornillo derecho (Figura 10.26). Muchas enredaderas muestran quiralidad al trepar por un árbol o un poste.

El término "quiral" se deriva del vocablo griego *cheir,* que significa "mano".

Lo que no es tan bien sabido es que un gran número de las moléculas de las plantas y los animales son quirales, y generalmente en la Naturaleza se encuentra sólo una forma (izquierda o derecha) de la molécula quiral. Por ejemplo, todos menos uno de los 20 aminoácidos que se encuentran en la Naturaleza son quirales, ¡y sólo se encuentran los aminoácidos izquierdos! Casi todos los azúcares naturales son derechos, incluidos la glucosa y la sacarosa (*⇐ pág. 108*) y la desoxirribosa, el azúcar que se encuentra en el DNA.

Una molécula quiral y su imagen especular *no superponible* se denominan **enantiómeros;** son dos moléculas distintas, así como nuestra mano derecha y nuestra mano izquierda son distintas. Puede haber enantiómeros cuando una estructura molecular es **asimétrica** (sin simetría). El caso más sencillo es un átomo de carbono tetraédrico que está unido a cuatro átomos o grupos de átomos *distintos.* Decimos que ese átomo de carbono es quiral (sin simetría), y una molécula que contiene un átomo quiral siempre es una molécula quiral.

Un átomo de carbono quiral también se denomina átomo de carbono asimétrico.

Algunos compuestos se encuentran en la Naturaleza en ambas formas enantiómeras en diferentes circunstancias. Por ejemplo, durante la contracción de los músculos, el organismo produce sólo un enantiómero del ácido láctico. El otro enantiómero se produce cuando la leche se agria. El átomo de carbono central del ácido láctico tiene cuatro grupos distintos enlazados a él: $—CH_3$, —OH, —H y —COOH (Figura 10.27a).

Como consecuencia de la geometría tetraédrica alrededor del átomo de carbono central, es posible tener dos acomodos distintos de los cuatro grupos. Si colocamos una molécula de ácido láctico de modo que el enlace C—H quede vertical, como se ilustra en la figura 10.27a, un posible acomodo de los grupos restantes sería aquel

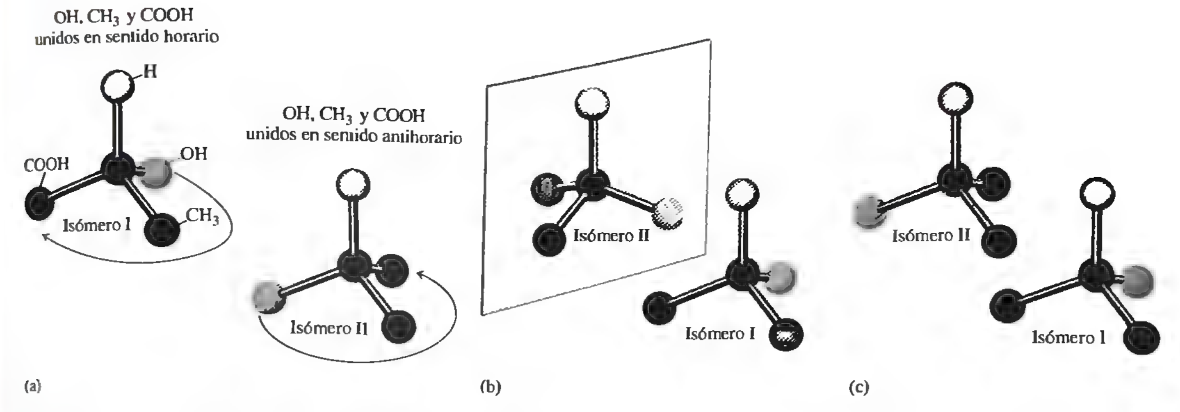


Figura 10.27 Los enantiómeros del ácido láctico. (a) Isómero I: los grupos —OH, —CH_3 y —COOH están unidos en sentido horario. Isómero II: los grupos —OH, —CH_3 y —COOH están unidos en sentido antihorario. (b) El isómero I se coloca frente a un espejo, y su imagen especular es el isómero II. (c) Los isómeros no son superponibles.

en el que —OH, —CH_3 y —COOH están unidos en una sucesión horaria (en el sentido en que giran las manecillas del reloj) (isómero I). O bien, dichos grupos se podrían unir en una sucesión antihoraria (isómero II).

Para constatar que los acomodos son diferentes, colocamos el isómero I frente a un espejo (Figura 10.27b). Ahora vemos que el isómero II es la imagen especular del isómero I. Sin embargo, lo importante es que estas moléculas de imagen especular *no pueden superponerse. Estas dos moléculas quirales de imagen especular, no superponibles, son enantiómeros.*

La "mano" de los enantiómeros a veces se indica con D para el derecho (D viene de "dextro", del latín *dexter* que significa "derecha") y L para el izquierdo (L viene de "levo", del latín *laevus* que significa "izquierdo"). En el caso del ácido láctico, la forma D se encuentra en la leche agria y la forma L se encuentra en los tejidos musculares, donde se acumula durante el ejercicio vigoroso y puede causar calambres.

Un enantiómero de un compuesto quiral hace que un haz de luz polarizada en un plano (ondas electromagnéticas que vibran sólo en una dirección) gire. Los dos enantiómeros del compuesto quiral hacen girar la luz el mismo ángulo, pero en direcciones opuestas. Un polarímetro es un instrumento que mide la dirección y el ángulo de la rotación de la luz polarizada en un plano causada por un enantiómero dado. Por esta razón, a veces se llama isómeros ópticos a las moléculas quirales, y se dice que son ópticamente activas.

Aunque los sistemas biológicos tienen una preferencia por un enantiómero, la síntesis en el laboratorio de un compuesto quiral a partir de reactivos quirales da una mezcla de cantidades iguales de los enantiómeros, lo que se llama una **mezcla racémica.** La separación y purificación de los enantiómeros es difícil a causa de la similitud de sus propiedades físicas. El método usual para separar enantiómeros es tratarlos con reactivos que tienen una mayor afinidad por un enantiómero que por el otro.

La preferencia de la Naturaleza por un enantiómero de los aminoácidos (la forma L) ha sido causa de muchas discusiones y especulaciones entre los científicos desde que Louis Pasteur descubrió la quiralidad en 1848. Sin embargo, todavía no hay una explicación de esta diferencia que goce de amplia aceptación.

Las moléculas orgánicas grandes pueden tener varios átomos de carbono quirales dentro de la misma molécula. En cada uno de esos carbonos (un centro quiral) hay dos posibles acomodos de la molécula. Así, el número total de posibles moléculas aumenta exponencialmente con el número de centros quirales distintos. Con dos átomos de carbono quirales diferentes hay $2^2 = 4$ posibles estructuras. La glucosa (← *pág. 108*) contiene cuatro átomos de carbono quirales distintos en cada molécula. Se conocen todos los 16 posibles isómeros, aunque sólo tres son

Figura 10.28 Tres de los 16 posibles isómeros de azúcares simples con la fórmula $C_6H_{12}O_6$. (a) D-Glucosa, la principal fuente de energía química del metabolismo humano. (b) La D-manosa se encuentra en las plantas. (c) La D-galactosa se encuentra en la leche.

```
       O                  O                  O
       ‖                  ‖                  ‖
       C—H                C—H                C—H
       |                  |                  |
   H—C*—OH           HO—C*—H             H—C*—OH
       |                  |                  |
  HO—C*—H            HO—C*—H            HO—C*—H
       |                  |                  |
   H—C*—OH            H—C*—OH           HO—C*—H
       |                  |                  |
   H—C*—OH            H—C*—OH            H—C*—OH
       |                  |                  |
  HO—C—H             HO—C—H             HO—C—H
       |                  |                  |
       H                  H                  H

   D-glucosa          D-manosa          D-galactosa
```

(C* = Átomo de carbono asimétrico)

biológicamente importantes (Figura 10.28). Éstos son D-glucosa. D-manosa y D-galactosa.

El edulcorante artificial aspartame (NutraSweet), tan ampliamente utilizado, tiene dos enantiómeros. Uno es dulce y el otro amargo, lo que indica que los sitios receptores de nuestras papilas gustativas deben ser quirales, porque responden de forma diferente a la "mano" de los enantiómeros del aspartame. En otro ejemplo, la D-glucosa es dulce y nutritiva mientras que la L-glucosa es insípida y no puede ser metabolizada por el organismo.

Ejemplo de resolución de problemas 10.7 Moléculas quirales

Para cada una de las moléculas siguientes, decida si el átomo de carbono subrayado es o no un centro quiral.

(a) $\underline{C}H_2Cl_2$ (b) $H_2N—\underline{C}H(CH_3)—COOH$ (c) $Cl—\underline{C}H(OH)—CH_2Cl$ (d)$H\underline{C}OOH$

Respuesta Las moléculas (a) y (d) no son quirales; (b) y (c) son quirales.

Explicación Las estructuras de Lewis son

```
        H             H  H :O:            H  H               :O:
        |             |  |  ‖             |  |                ‖
(a) :Cl—C—H   (b) :N—C—C—OH   (c) :Cl—C—C—Cl:   (d) H—C—OH
        |             |  |                |  |
       :Cl:           H  H                OH H
```

Las moléculas (b) y (c) son quirales porque los átomos de carbono están enlazados a cuatro grupos distintos. Los átomos de carbono de las moléculas (a) y (d) no tienen cuatro grupos *diferentes* unidos a ellos; a causa del doble enlace C═O en (d), el carbono subrayado está unido sólo a tres grupos distintos.

Práctica de resolución de problemas 10.7

¿Cuál de las siguientes moléculas es quiral? Dibuje los enantiómeros de las moléculas que sean quirales.

(a) C con OH, Cl, CH₃, Cl   (b) C con OH, H, CH₃, Cl   (c) C con H, H₂N, COOH, Cl

```
        OH               OH                H
        |                |                 |
   Cl---C           H---C           H2N---C
(a)    /  \CH3   (b)   /  \CH3   (c)     /  \COOH
     Cl               Cl               Cl
```

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Fármacos quirales

Un enantiómero de un fármaco quiral suele ser más activo que el otro, pero la mayor parte de los fármacos quirales se expenden como mezclas racémicas. Sólo en los casos en los que un enantiómero es tóxico o tiene efectos secundarios indeseables se aisla el enantiómero en el fármaco. La razón primordial es el alto costo que tiene separar los enantiómeros de una mezcla racémica.

No obstante, no falta mucho para que un buen número de fármacos más salgan salgan al mercado como enantiómeros puros. Es posible que pronto veamos anuncios de un fármaco que es *enantioméricamente puro* o *dos veces más eficaz que . . . [la mezcla racémica, la mitad de la cual no es eficaz]* o una versión *nueva y mejorada* de un medicamento conocido que se vende sin receta. En años recientes se han refinado considerablemente las técnicas para separar enantiómeros. Además, la Food and Drug Administration (FDA) de Estados Unidos publicó en 1992 pautas largo tiempo esperadas sobre la comercialización de fármacos quirales.

La decisión de vender un fármaco quiral en la mezcla racémica o en la forma enantioméricamente pura se ha dejado al fabricante del fármaco (aunque la FDA debe aprobarla). Ahora que por fin se ha establecido un reglamento, las compañías farmacéuticas buscarán situaciones en las que la producción de un solo enantiómero pueda darles una ventaja competitiva. No obstante, la mezcla racémica podría seguir siendo la mejor opción en la generalidad de los casos. Por ejemplo, el ibuprofeno (el analgésico contenido en Advil, Motrin y Nuprin) actualmente se vende como mezcla racémica. El enantiómero izquierdo del ibuprofeno (b) es el analgésico activo, y el isómero derecho (c) es inactivo. Sin embargo, el D-ibuprofeno se convierte en L-ibuprofeno en el organismo, por lo que es probable que para el paciente no represente ninguna ventaja terapéutica cambiar de la mezcla racémica al L-ibuprofeno, más costoso.

El Naproxén es un ejemplo de fármaco quiral que requiere receta y que se vende como enantiómero en lugar de la mezcla racémica. En este caso un enantiómero es analgésico mientras que el otro causa daños al hígado.

La venta de fármacos enantioméricos ya es un gran negocio, con ventas mundiales por más de 45,000 millones de dólares en 1994, un incremento del 27% respecto a las ventas en 1993. A continuación se enumeran las principales siete categorías de fármacos enantiopuros (un solo isómero).

Clase de fármacos	$ Miles de millones, 1994
Afecciones cardiovasculares	12.6
Antibióticos	12.5
Hormonas	6.5
Problemas del sistema nervioso central	3.0
Antiinflamatorios	1.6
Anticáncer	1.5
Otros	7.5
TOTAL	45.2

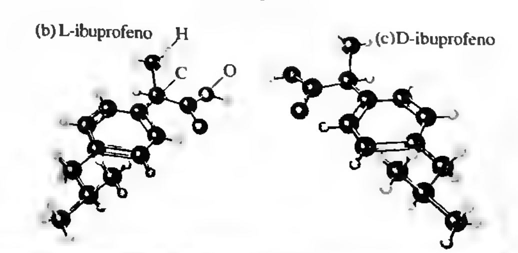
En unos cuantos años, se espera que las ventas de fármacos de un solo isómero aumenten rápidamente a expensas de los aquirales.

Fármacos	Participación en el mercado 1980	1990	2000
Enantiómeros individuales de fuentes sintéticas	3%	9%	34%
Enantiómeros individuales de fuentes naturales	20%	26%	28%
Mezclas racémicas	17%	15%	17%
Compuestos aquirales	60%	50%	21%

Fuente: S. C. Stinson: Chem. and Eng. News, *9 de octubre de 1995, págs. 46 y 52.*

(a)
CH_3
|
*CH—COOH
|
(anillo bencénico)
|
CH_2—CH—CH_3
|
CH_3

*carbono quiral



Ibuprofeno. (a) El carbono quiral del ibuprofeno; (b) L-ibuprofeno; (c) D-ibuprofeno

TABLA 10.6 Experimentos de espectroscopia

Región del espectro	Frecuencia (s^{-1})	Niveles de energía implicados	Información obtenida
Ondas de radio	10^7–10^9	Estados de espín nuclear	Estructura electrónica cerca del núcleo
Microondas, infrarrojo lejano	10^9–10^{12}	Rotacional	Longitudes y ángulos de enlace
Infrarrojo cercano	10^{12}–10^{14}	Vibracional	Rigidez de enlaces
Visible, ultravioleta	10^{14}–10^{17}	Electrones de valencia	Configuración electrónica
Rayos X	10^{17}–10^{19}	Electrones internos	Energías de electrones internos

10.7 DETERMINACIÓN DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR POR ESPECTROSCOPIA: UV-VISIBLE E IR

¿Cómo se determina la estructura de las moléculas? Muchos de los métodos se basan en la interacción de la radiación electromagnética con la materia. El sondeo de la materia con radiación electromagnética se llama **espectroscopia,** y cada área del espectro electromagnético *(⇐ pág. 303)* puede servir como base para un método espectroscópico dado.

Recuerde que en la sección 8.1 vimos que la radiación electromagnética se emite o absorbe en paquetes cuantizados de energía llamados fotones, y que la energía del fotón está representada por $E = h\nu$, donde ν es la frecuencia de la luz. Las moléculas pueden absorber varias frecuencias de radiación electromagnética de acuerdo con las diferencias de energía entre sus niveles de energía permitidos. Cada frecuencia absorbida deberá suministrar el paquete de energía exacto que se necesita para elevar una molécula de un nivel energético al siguiente. Por ejemplo, la espectroscopia al ultravioleta (uv) y visible se conoce como espectroscopia electrónica porque la energía de los fotones de la región ultravioleta y de la visible coincide con la energía necesaria para promover un electrón de un nivel de energía inferior a uno más alto en una molécula (Tabla 10.6).

Espectroscopia ultravioleta-visible

Cuando una molécula absorbe radiación uv-visible, la energía absorbida excita electrones de orbitales de más baja energía a orbitales de más alta energía en la molécula. La máxima absorción uv-visible ocurre en una longitud de onda característica de la estructura de la molécula y se puede determinar a partir de un espectro uv-visible, una gráfica de la intensidad de absorción (absorbancia) contra la longitud de onda de la radiación absorbida (Figura 10.29).

Los datos espectrales de uv-visible pueden servir para detectar varias características estructurales, que incluyen (a) diferenciación de isómeros *cis* y *trans*, porque un isómero *trans* generalmente absorbe radiación uv-visible a una longitud de onda mayor que el isómero *cis*; (b) confirmación de la presencia (o ausencia) de grupos carbonilo y aromáticos, porque ellos absorben radiación uv en longitudes de onda características; y (c) transiciones específicas de electrones entre orbitales *d* en complejos de metales de transición *(⇐ pág. 384)*.

La espectroscopia uv-visible también puede servir para estudiar la estructura molecular de compuestos coloridos, los que absorben radiación en la región visible del espectro. En general, los compuestos orgánicos que sólo contienen enlaces sigma son incoloros; es decir, no absorben luz en la región visible. Por otra parte, los pigmentos muy coloridos, como el beta-caroteno y las antocianinas, tienen una sucesión extendida de enlaces sencillos y dobles alternantes, llamado sistema **conjugado.**

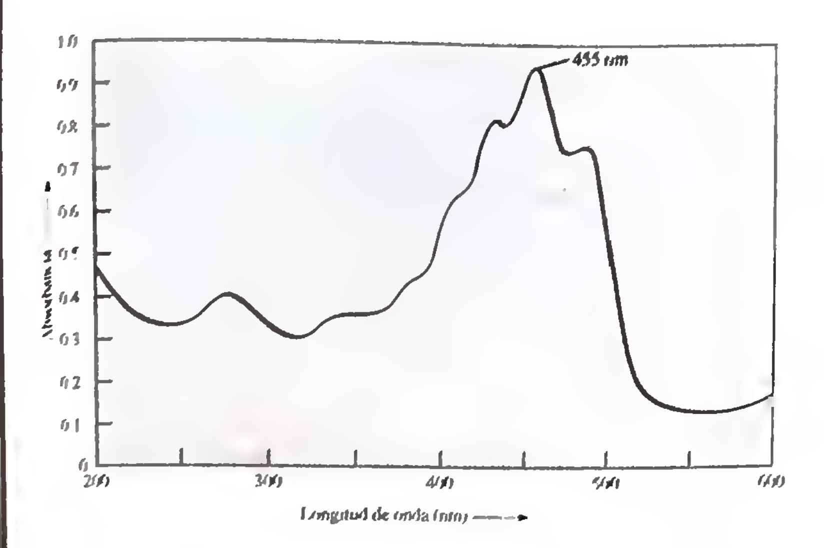


Figura 10.29 El espectro uv-visible del beta-caroteno. El beta-caroteno absorbe en la región azul-verde del espectro visible, indicado por una absorbancia máxima a 455 nm. Este pico es el resultado de transiciones de electrones pi en los dobles enlaces conjugados de la molécula de beta-caroteno.

beta-caroteno

cianidina (una antocianina presente en las fresas, manzanas y arándanos)

El beta-caroteno, por ejemplo, contiene 11 dobles enlaces en su sistema conjugado. Cuando se absorbe luz visible, hay transiciones electrónicas entre los electrones pi de los dobles enlaces conjugados, y esto da como resultado el color amarillo-anaranjado de las zanahorias (beta-caroteno) y los vibrantes colores del follaje otoñal, las frutas y las bayas (antocianinas). Las zanahorias se ven anaranjadas porque las transiciones electrónicas en su beta-caroteno absorben en la región de 400-500 nm (Figura 10.29), que es azul-verde. Nosotros vemos la porción que no se absorbe (la reflejada) del espectro visible, que es amarillo-anaranjada.

La visión depende de la absorción de luz visible en la retina por la rodopsina (Sección 12.5) y la subsecuente isomerización *cis-trans* de la molécula. La rodopsina se forma a partir de un compuesto derivado del beta-caroteno.

Observe en la tabla 10.6 que las frecuencias de microondas coinciden con las diferencias en los niveles de energía rotacional. Así es como funciona un horno de microondas. Puesto que la comida contiene entre un 70% y un 80% de agua, la excitación de las moléculas de agua al hacer que giren más rápidamente calienta la comida.

Imagine la igualación de frecuencias como algo similar a saltar una cuerda. Para saltar una cuerda que gira, la frecuencia de salto de la persona debe igualar la frecuencia de rotación de la cuerda.

Espectroscopia de infrarrojo

En la espectroscopia de infrarrojo se usa la interacción de la radiación infrarroja con la materia para estudiar la estructura molecular. Es particularmente útil para obtener información sobre la estructura molecular, debido a que la energía de los movimientos internos de las moléculas es similar a la energía de los fotones cuya frecuencia está en la región del infrarrojo. Los enlaces covalentes entre los átomos de una molécula son como resortes que sólo se pueden flexionar o estirar entre límites específicos (Figura 10.30). La flexión o extensión de los enlaces de las moléculas de agua tiene lugar a frecuencias específicas que corresponden a niveles específicos de energía. La fuerz: de los enlaces covalentes determina la frecuencia de luz infrarroja que se necesita para cambiar de un nivel energético de extensión o flexión a otro. La molécula debe excitarse desde uno de estos estados de energía permitidos a otro con una cantidad exacta de energía.

Por ejemplo, una molécula de cloruro de hidrógeno (Figura 10.31) vibra con una energía específica. Los fotones que tienen una energía mayor o menor que ésa no causan una vibración en el siguiente nivel energético más alto, y la radiación atraviesa la molécula sin ser absorbida.

Puesto que los enlaces covalentes de las moléculas difieren en fuerza y número, los movimientos moleculares y el número de niveles energéticos de vibración varían: por tanto, la radiación infrarroja absorbida por las diferentes moléculas es también diferente. Por ello, podemos usar espectroscopia al infrarrojo para estudiar la estructura de las moléculas e incluso analizar un material desconocido comparando su espectro de infrarrojo con el de un compuesto conocido. De hecho, las frecuencias de infrarrojo que una molécula absorbe son tan características que el espectro de infrarrojo de una molécula se considera como su *huella dactilar*. En la figura 10.32 se muestra un ejemplo del uso de la espectroscopia al infrarrojo para la identificación del etanol, C_2H_5OH.

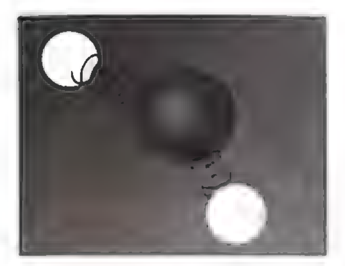


Figura 10.30 **Modelo de la molécula de agua con resortes como enlaces.**

10.8 BIOMOLÉCULAS: DNA Y LA IMPORTANCIA DE LA ESTRUCTURA MOLECULAR

En ningún otro caso la forma de una molécula y las fuerzas no covalentes desempeñan un papel más interesante e importante que en la estructura y el funcionamiento del **DNA (ácido desoxirribonucleico)** la molécula en la que se almacena el código genético. El que seamos hombres o mujeres, que tengamos ojos azules o pardos, que tengamos cabello rizado o lacio, depende de nuestra constitución genética. Éstos y todos nuestros demás rasgos físicos están determinados por la composición de los aproximadamente 1.8 m de DNA enrollado que constituyen los 23 cromosomas de doble hilo que hay en el núcleo de cada una de nuestras células.

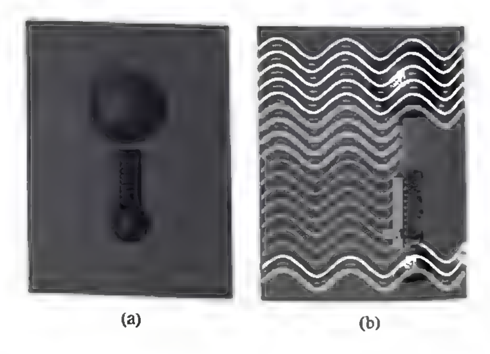


Figura 10.31 **Modelo de la vibración de la molécula de HCl.** (a) La vibración de la molécula de HCl está cuantizada. (b) La molécula absorbe radiación electromagnética de la frecuencia cuantizada.

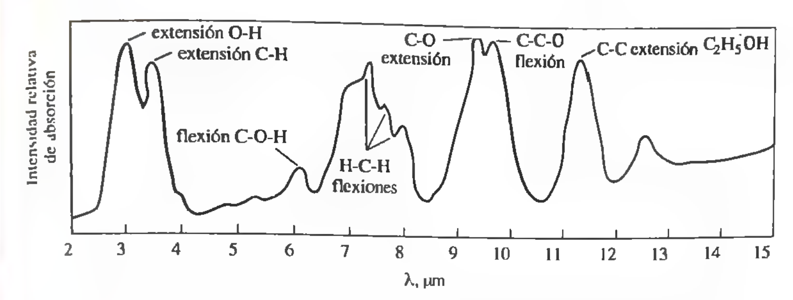


Figura 10.32 **Espectro de infrarrojo del etanol.** Hay fuertes absorciones entre 3 y 4 μm, entre 6.2 y 8.2 μm y también entre 9.3 y 11.5 μm, causadas por estiramientos y flexiones de las moléculas de etanol.

Nucleótidos del DNA

El DNA es un **polímero,** una molécula formada por muchas unidades pequeñas que se repiten y están enlazadas unas con otras. Cada unidad repetitiva del DNA, llamada **nucleótido,** tiene las tres partes interconectadas que se muestran en la figura 10.33a: una unidad de azúcar, una unidad de fosfato y un compuesto cíclico de nitrógeno llamado *base nitrogenada*. En el DNA el azúcar siempre es la desoxirribosa y la base es una de cuatro bases llamadas **adenina (A), timina (T), guanina (G)** o **citosina** (C). Es común referirse a las bases con sus abreviaturas de una sola letra.

Los polímeros se tratan con detalle en la sección 11.8.

Unidad de adenina: una base nitrogenada

Grupo fosfato

Unidad de desoxirribosa: un azúcar simple

(a)

Base 1

Base 2

Base 3

(b)

Figura 10.33 **Nucleótidos y DNA.** (a) Un nucleótido; en otros nucleótidos la adenina se sustituye por citosina, timina o guanina. (b) Una porción de una cadena de nucleótidos en el DNA.

TABLA 10.7 Composición de bases del DNA, expresada como porcentaje de moles, en varios organismos

	Bases nitrogenadas						
	A y G		C y T				
Organismo	A	G	C	T	A/T	G/C	(A + G)/(C + T)
Ser humano	30.4	19.9	19.9	30.1	1.01	1.00	1.01
Levadura	31.7	18.3	17.4	32.6	0.97	1.05	1.00
Oveja	29.3	21.4	21.0	28.3	1.04	1.02	1.03
E. coli	26.0	24.9	25.2	23.9	1.09	0.99	1.04

Las unidades de desoxirribosa de la cadena de columna vertebral están unidas por enlaces diéster de fosfato. El ácido fosfórico es H_3PO_4, $O{=}P(OH)_3$.

(HO)₃P=O → $(HO)_3P{=}O$

ácido fosfórico

La sustitución de H por un CH_3 da un monoéster de fosfato simple, $O{=}P(OH)_2(OCH_3)$.

$(HO)_2P({=}O)–O–CH_3$

monoéster de fosfato

La sustitución de dos H por dos grupos CH_3 da un diéster, $O{=}P(OH)(OCH_3)_2$.

$(H_3C–O)_2P({=}O)–OH$

diéster de fosfato

En la figura 10.33b se muestra un segmento de DNA de cuatro nucleótidos alternados. Las unidades de fosfato unen los nucleótidos para formar una cadena de polinucleótido que tiene una columna vertebral de unidades desoxirribosa y fosfato alternantes en una larga cadena, y las distintas bases se extienden lateralmente desde el esqueleto de azúcar-fosfato. El orden de los nucleótidos (y por ende la sucesión específica de bases) a lo largo de la cadena del DNA lleva el código genético de una generación a la siguiente.

La doble hélice: el modelo de Watson-Crick

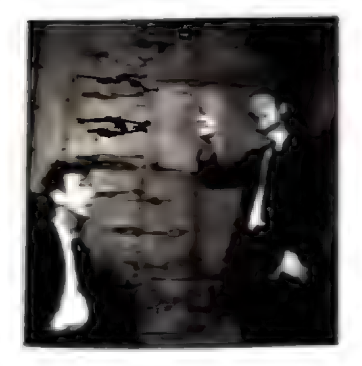
Erwin Chargaff hizo el importante descubrimiento de que las proporciones de adenina/timina y guanina/citosina son constantes en cualquier organismo dado, desde el ser humano hasta una bacteria (Tabla 10.7). Con base en este análisis, se hizo evidente que en cualquier organismo dado:

- La composición de bases es la misma en todas las células de un organismo y es característica de ese organismo.
- Las cantidades de adenina y timina son iguales, lo mismo que las cantidades de guanina y citosina.
- La cantidad de bases A + G es igual a la de bases C + T.

Esta información implicaba que las bases se deben en pares: adenina con timina y guanina con citosina.

Utilizando datos de rayos X obtenidos por Rosalind Franklin y Maurice Wilkins sobre las posiciones relativas de los átomos en el DNA, más el concepto de pares de bases A-T y G-C, el biólogo estadounidense James D. Watson y el físico británico Francis H. C. Crick propusieron una estructura de doble hélice para el DNA en 1953.

En la estructura tridimensional de Watson-Crick, dos cadenas de polinucleótido de DNA se enrollan una alrededor de la otra para formar una doble hélice. Una intuición notable de la forma en que los puentes de hidrógeno podrían estabilizar el DNA llevó finalmente a Watson y Crick a proponer la estructura de doble hélice. Se



Francis H. C. Crick (derecha) y James Watson (izquierda). Watson y Crick, al trabajar en el Cavendish Laboratory en Cambridge, Inglaterra, construyeron un modelo a escala de la estructura de doble hélice, basándose en datos de rayos X. Como conocían las distancias y los ángulos entre los átomos, ellos compararon la tarea con el armado de un rompecabezas tridimensional. Watson, Crick y Maurice Wilkins recibieron el premio Nobel en 1962 por sus trabajos relacionados con la estructura del DNA. Rosalind Franklin, quien también había aportado datos de rayos X cruciales, murió en 1958. Los premios Nobel no se otorgan de manera póstuma; de no ser así, es muy probable que ella hubiera compartido el premio de 1962.

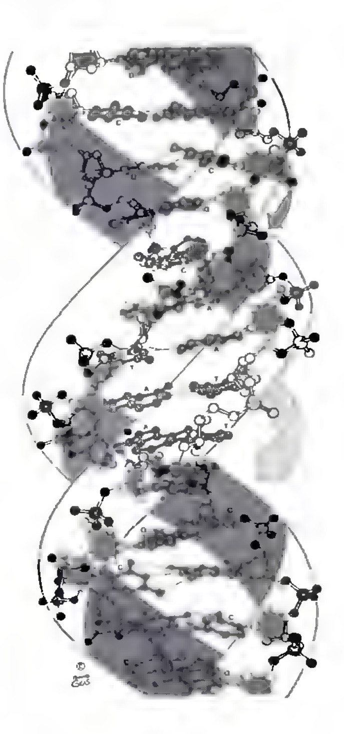


Figura 10.34 Ilustración del DNA de doble cadena. La ilustración muestra la columna vertebral de desoxirribosa-fosfato de cada cadena como grupos fosfato (negro) que unen anillos de cinco miembros (sombreados) de desoxirribosa unidos a bases. Las bases complementarias (en gris) están conectadas por puentes de hidrógeno: dos entre adenosina y timina y tres entre guanina y citosina.

forman puentes de hidrógeno entre pares de bases específicas que quedan una frente a la otra en las dos cadenas de polinucleótido. La adenina se une con puentes de hidrógeno a la timina, y la guanina hace lo propio con la citosina para formar **pares de bases complementarias;** esto es, las bases de una cadena concuerdan con la de la otra (Figura 10.34). El resultado es que los pares de bases (A de una cadena con T de la otra, o C con G) se apilan uno sobre otro en el interior de la doble hélice (gris en la Figura 10.34).

Se forman dos puentes de hidrógeno entre cada par adenina-timina, y tres entre cada guanina y citosina. Observe en la figura 10.35 las estructuras parecidas de la timina y la citosina, y de la adenina y la guanina. Si la adenina y la guanina tratan de aparearse, no hay suficiente espacio entre la cadena para dar cabida al par tan voluminoso; la timina y la citosina son demasiado pequeñas para aparearse y alinearse correctamente.

Ejercicio 10.8 Puentes de hidrógeno y DNA

Sólo se puede formar un puente de hidrógeno entre G y T o entre C y A. Use las fórmulas estructurales de estos compuestos para indicar dónde se formaría.

Figura 10.35 Puentes de hidrógeno entre T-A y C-G en el DNA.

HO—P=O
CH_3 O···H_2N N=CH
NH···N
N
CH_2 O
Timina
Adenina
CH_2
Sistema de puentes de hidrógeno
HO—P=O
NH_2···O N=CH
N···HN
N
O···H_2N
CH_2 O
Citosina
Guanina
CH_2
HO—P=O
Sistema de puentes de hidrógeno

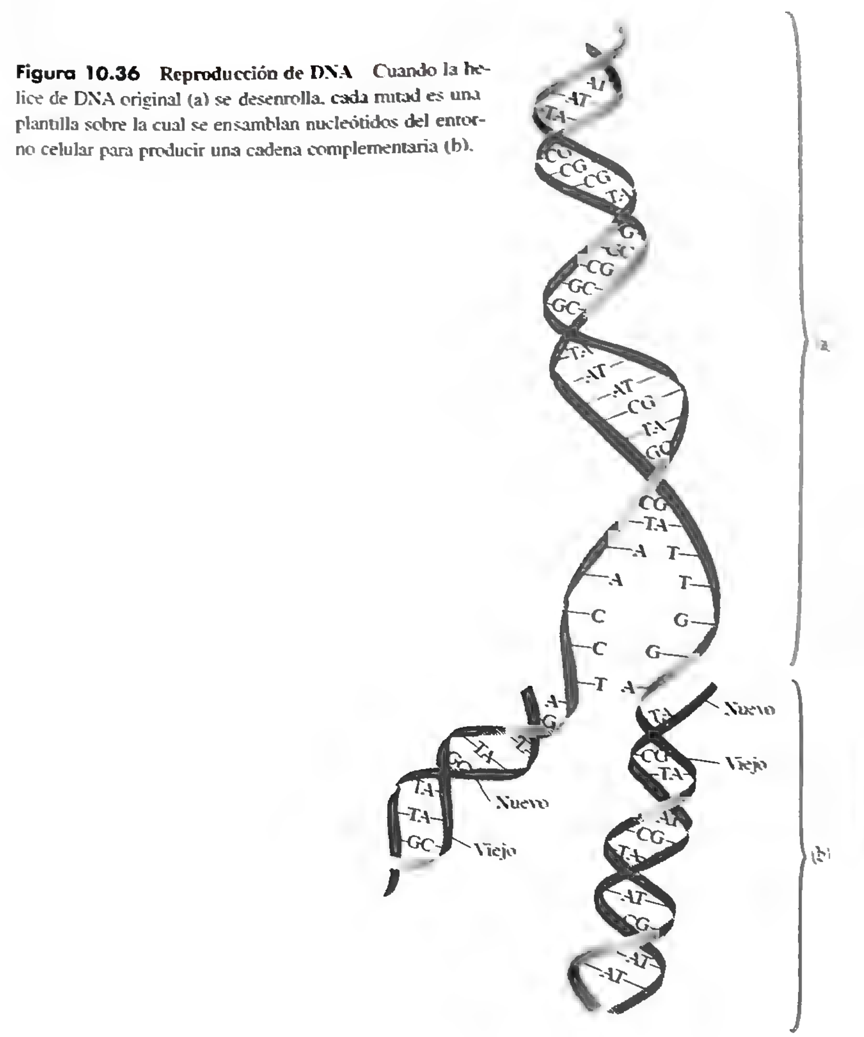


Figura 10.36 Reproducción de DNA Cuando la hélice de DNA original (a) se desenrolla, cada mitad es una plantilla sobre la cual se ensamblan nucleótidos del entorno celular para producir una cadena complementaria (b).

El código genético y la reproducción del DNA

En el histórico artículo en el que describen sus revolucionarios hallazgos, Watson y Crick escribieron: "No escapó a nuestra atención el hecho de que el apareamiento específico que hemos postulado de inmediato sugiere un posible mecanismo de copiado para el material genético". Esta forma mesurada tan típicamente británica de decir las cosas, disfraza el enorme impacto que descifrar la estructura del DNA tuvo sobre el establecimiento de una base molecular para la herencia. Ahora era evidente que la sucesión de pares de bases en el DNA del núcleo de una célula representa un código genético que controla las características heredadas de la siguiente generación, así como la mayor parte de los procesos vitales de un organismo.

En los seres humanos, el DNA de doble hilo forma 46 cromosomas (23 pares de cromosomas). El **gen** que da lugar a un rasgo hereditario en particular siempre se encuentra en la misma posición en el mismo cromosoma. Cada gen se distingue por

una secuencia única de bases que codifica la síntesis de una sola proteína dentro del cuerpo. Luego la proteína desempeña su papel en el crecimiento y funcionamiento del individuo. (Veremos las proteínas en la sección 11.10.)

Todo organismo (excepto los virus) inicia su vida como una sola célula cuyo DNA consiste en una sola cadena de cada progenitor. Durante la división celular normal, ambas cadenas de DNA se copian exactamente, con una incidencia de errores notablemente baja. El copiado, llamado **replicación,** ocurre cuando la hélice de DNA se abre y se colocan sucesivamente nucleótidos nuevos en los lugares apropiados de la nueva cadena. Así, cada cadena de DNA original sirve como plantilla para producir la cadena complementaria (Figura 10.36). Se dice que el proceso es **semiconservador** porque en cada una de las dos nuevas células cada cromosoma consiste en una cadena de DNA de la célula padre y una cadena nueva recién formada.

Los espermatozoides y óvulos contienen una cadena de DNA. Todos las demás células con excepción de los glóbulos rojos (que no tienen núcleo) contienen DNA de doble cadena.

El objetivo del Proyecto del Genoma Humano, un enorme esfuerzo multinacional de investigación, es caracterizar plenamente cada uno de los estimados 100,000 genes y sus cerca de 3000 millones de pares de bases. Entre los muchos beneficios esperados del proyecto, algunos de los cuales ya se están haciendo realidad, está un entendimiento en el nivel molecular de las causas y posibles curas de las enfermedades hereditarias.

La sucesión total de pares de bases de una célula vegetal o animal es su genoma.

PROBLEMA SINÓPTICO

Parte 1. Escriba las estructuras de Lewis e indique la hibridación del átomo central, la geometría de pares de electrones y la forma y los ángulos de enlace de los siguientes iones poliatómicos: (a) BrF^{2+}; (b) BrF_4^-; (c) BrF_6^+; y (d) $IBrCl_3^-$.

Parte 2. La fórmula molecular del ceteno es C_2H_2O.

(a) Escriba su estructura de Lewis e identifique la hibridación de cada átomo de carbono y de oxígeno.
(b) Identifique la geometría alrededor de cada átomo de carbono y todos los ángulos de enlace de la molécula.
(c) ¿La molécula es polar o no polar? Use datos apropiados para apoyar su respuesta.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- predecir la forma de moléculas y iones poliatómicos usando el modelo RPENV (Sección 10.2).
- determinar la hibridación de orbitales de un átomo central y la geometría molecular correspondiente (Sección 10.3).
- describir los enlaces covalentes entre dos átomos en términos de enlaces sigma y/o pi (Sección 10.3).
- predecir la polaridad de las moléculas (Sección 10.4).
- describir los diferentes tipos de interacciones no covalentes y utilizarlos para explicar los puntos de fusión y de ebullición (Sección 10.5).
- definir y describir la naturaleza de las moléculas quirales y los enantiómeros (Sección 10.6).
- describir la base de la espectroscopia al uv-visible y de infrarrojo y cómo se usan para determinar estructuras moleculares (Sección 10.7).
- identificar los principales componentes de la estructura del DNA (Sección 10.8).

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

ácido desoxirribonucleico (DNA) *(10.8)*
ángulo de enlace *(10.2)*
aquiral *(10.6)*
atracción dipolo-dipolo *(10.5)*
atracciones intermoleculares *(10.5)*
bipiramidales triangulares *(10.2)*
conjugado *(10.7)*
dipolo inducido *(10.5)*
enantiómeros *(10.6)*
enlaces pi, enlace π *(10.3)*
enlaces sigma, enlace σ *(10.3)*
espectroscopia *(10.7)*
fuerzas de London *(10.5)*
fuerzas intermoleculares *(10.5)*
gen *(10.8)*
geometría de pares de electrones *(10.2)*
geometría molecular *(10.2)*
interacciones no covalentes *(10.5)*
lineal *(10.2)*
mezcla racémica *(10.6)*
modelo de enlaces de valencia *(10.3)*
molécula no polar *(10.4)*
molécula polar *(10.4)*
momento dipolar *(10.4)*
nucleótido *(10.8)*
octaédricas *(10.2)*
orbitales híbridos *(10.3)*
orbitales híbridos d^2sp^3 *(10.3)*
orbitales híbridos dsp^3 *(10.3)*
orbitales híbridos sp *(10.3)*
orbitales híbridos sp^2 *(10.3)*
orbitales híbridos sp^3 *(10.3)*
pares de bases complementarias *(10.8)*
polarización *(10.5)*
polímero *(10.8)*
posiciones axiales *(10.2)*
posiciones ecuatoriales *(10.2)*
puente de hidrógeno *(10.5)*
quiral *(10.6)*
replicación *(10.8)*
repulsión de pares de electrones del nivel de valencia (RPENV) *(10.2)*
semiconservador *(10.8)*
tetraédrica *(10.2)*
triangular plana *(10.2)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-10.A. ¿Qué ventajas tiene el modelo de enlaces químicos RPENV en comparación con las fórmulas de puntos de Lewis predichas por la regla del octeto?

PC-10.B. El modelo RPENV no distingue entre enlaces sencillos y múltiples para predecir la forma de las moléculas. ¿Qué pruebas experimentales apoyan esto?

PC-10.C. ¿Qué pruebas podría presentar para mostrar que dos átomos de carbono unidos por un solo enlace sigma pueden girar alrededor de un eje que coincide con el enlace, pero dos átomos de carbono unidos por un doble enlace no pueden girar alrededor de un eje a lo largo del doble enlace?

Preguntas de repaso

1. ¿Qué es el modelo RPENV? ¿Qué base física tiene el modelo?
2. ¿Qué diferencia hay entre la geometría de pares de electrones y la geometría molecular de una molécula? Use la molécula de agua como ejemplo en su explicación.
3. Designe la geometría de pares de electrones para cada caso desde dos hasta seis pares de electrones alrededor de un átomo central.
4. ¿Qué geometría molecular tiene cada uno de las siguientes moléculas?

(a) H—X: (con tres pares solitarios en X) (b) H—X—H (con dos pares solitarios en X) (c) H—X—H con H abajo (un par solitario en X) (d) H—X—H con H arriba y H abajo

Dé el ángulo H—X—H en cada una de las últimas tres.

5. Si tiene tres pares de electrones alrededor de un átomo central, ¿cómo puede tener una molécula triangular plana? ¿Una molécula angular? ¿Qué ángulos de enlace se predicen en cada caso?
6. Dibuje una bipirámide triangular de pares de electrones. Designe los pares axiales y ecuatoriales. ¿Hay pares axiales y ecuatoriales en un octaedro?
7. Use la RPENV para explicar por qué el etileno es una molécula plana.
8. ¿Cómo puede una molécula con enlaces polares ser no polar? Dé un ejemplo.
9. Dé ejemplos que ilustren la importancia de la forma tetraédrica para entender mejor la química.
10. Explique el interés actual en los fármacos quirales.
11. ¿Qué es una mezcla racémica?
12. Explique por qué se dice que el espectro de infrarrojo de una molécula es su "huella dactilar".

13. Para que una molécula absorba energía infrarroja, ¿qué frecuencia de movimiento debe tener?
14. Uno de los tres isómeros del diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$, tiene un momento dipolar de cero. Dibuje la fórmula estructural del isómero y explique su decisión.

Forma molecular

15. Use las diferentes técnicas de modelado molecular (esferas y varillas, llenado de espacios, imágenes bidimensionales con cuñas y líneas de guiones) para ilustrar las siguientes moléculas simples:
(a) NH_3 (b) H_2O (c) CO_2
16. Todas las moléculas que siguen tienen átomos centrales que sólo poseen pares de electrones de enlace. Después de dibujar la estructura de Lewis, identifique la forma molecular de cada molécula.
(a) BeH_2 (b) CH_2Cl_2 (c) BH_3 (d) $SeCl_6$ (e) PF_5
17. Dibuje la estructura de Lewis de cada una de las moléculas o iones siguientes. Describa la geometría de pares de electrones y la geometría molecular.
(a) NH_2Cl (b) OCl_2 (c) SCN^- (d) HOF
18. Determine la geometría de pares de electrones y molecular de las siguientes entidades.
(a) ClF_2^+ (b) $SnCl_3^-$ (c) PO_4^{3-} (d) CS_2
19. En cada una de las moléculas o iones que siguen, dos átomos de oxígeno están unidos a un átomo central. Dibuje la estructura de Lewis de cada una y luego describa las geometrías de pares de electrones y molecular. Comente las similitudes y diferencias en la serie.
(a) CO_2 (b) NO_2^- (c) SO_2 (d) O_3 (e) ClO_2^-
20. En cada una de las moléculas o iones que siguen, tres átomos de oxígeno están unidos a un átomo central. Dibuje la estructura de Lewis de cada una y luego describa las geometrías de pares de electrones y molecular. Comente las similitudes y diferencias en la serie.
(a) BO_3^{3-} (b) CO_3^{2-} (c) SO_3^{2-} (d) ClO_3^-
21. Los que siguen son ejemplos de moléculas y iones que no obedecen la Regla del octeto. Después de dibujar la estructura de Lewis, describa las geometrías de pares de electrones y molecular de cada una.
(a) ClF_2^- (b) ClF_3 (c) ClF_4^- (d) ClF_5
22. Los que siguen son ejemplos de moléculas y iones que no obedecen la Regla del octeto. Después de dibujar la estructura de Lewis, describa las geometrías de pares de electrones y molecular de cada una.
(a) SiF_6^{2-} (b) SF_4 (c) PF_5 (d) XeF_4
23. El yodo forma tres compuestos con el cloro, ICl, ICl_3 e ICl_5. Dibuje las estructuras de Lewis y determine la forma de estas tres moléculas.
24. Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados.
(a) Ángulo O—S—O en SO_2 (b) Ángulo F—B—F en BF_3
(c) H—O—N(=O)—O (ángulo 1: H—O—N; ángulo 2: O—N—O)
(d) H—C(H)=C(H)—C≡N: (ángulo 1: H—C—H; ángulo 2: C—C≡N)
25. Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados.
(a) Ángulo Cl—S—Cl en SCl_2 (b) Ángulo N—N—O en N_2O
(c) H_2N—C(=O)—NH_2 (ángulo 1: O—C—N; ángulo 2: C—N—H)
(d) H—C(H_2)—O—H (ángulo 1: H—C—O; ángulo 2: C—O—H)
26. Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados.
(a) Ángulos F—Se—F en SeF_4
(b) Ángulos O—S—F en SOF_4 (el átomo de O está en posición ecuatorial)
(c) Ángulos F—Br—F en BrF_5
27. Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados.
(a) Ángulos F—S—F en SF_6
(b) Ángulo F—Xe—F en XeF_2
(c) Ángulo F—Cl—F en ClF_2^-
28. ¿Cuál tendría el ángulo de enlace O—N—O más grande, NO_2 o NO_2^-? Explique su respueta.
29. Compare los ángulos F—Cl—F en ClF_2^+ y ClF_2^-. A partir de las estructuras de Lewis, determine el ángulo de enlace aproximado en cada ion. Explique cuál ion tiene mayor ángulo y por qué.

Hibridación

30. Describa la geometría e hibridación del cloroformo, $CHCl_3$.
31. Describa la geometría e hibridación de cada átomo interior del etilenglicol, CH_2OHCH_2OH, el principal componente del anticongelante.
32. Determine las estructuras de Lewis, geometrías e hibridaciones de GeF_4, SeF_4, XeF_4 y $XeOF_4$.
33. Determine la geometría e hibridación de las tres especies de fósforo y cloro: PCl_4^+, PCl_5 y PCl_6^-.

Polaridad molecular

34. Considere las siguientes moléculas: H_2O, NH_3, CO_2, ClF, CCl_4.
(a) ¿En cuál compuesto son más polares los enlaces?
(b) ¿Cuáles compuestos de la lista *no* son polares?
(c) ¿Cuál átomo del ClF tiene carga más negativa?
35. Considere las siguientes moléculas: CH_4, NCl_3, BF_3, CS_2.
(a) ¿En cuál compuesto son más polares los enlaces?
(b) ¿Cuáles compuestos de la lista no son polares?
36. ¿Cuáles de las siguientes moléculas son polares? Para cada molécula polar, ¿qué dirección tiene la polaridad; es decir, cuál es el extremo negativo y cuál es el positivo de la molécula?
(a) CO_2 (b) HBF_2 (c) CH_3Cl (d) SO_3
37. ¿Cuáles de las siguientes moléculas no son polares? ¿Cuál molécula tiene los enlaces más polares?
(a) CO (b) PCl_3 (c) BCl_3 (d) GeH_4 (e) CF_4
38. ¿Cuáles de las siguientes moléculas tienen momento dipolar? Para cada una de esas moléculas polares, indique la dirección del dipolo en la molécula.
(a) XeF_2 (b) H_2S (c) CH_2Cl_2 (d) HCN

39. Explique las diferencias en los momentos dipolares de
    (a) BrF (1.29 D) y BrCl (0.52 D).
    (b) H_2O (1.86 D) y H_2S (0.95 D).

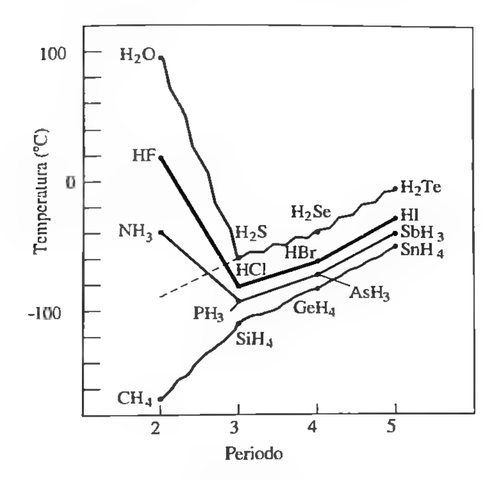
Interacciones no covalentes

40. Construya una tabla que cubra todos los tipos de interacciones no covalentes y comente acerca de la dependencia de cada uno respecto a la distancia. (En general, cuanto más débil es la fuerza, más juntas tienen que estar las moléculas para sentir la atracción de las otras.) Incluya también un ejemplo de una sustancia que exhiba cada tipo de interacción no covalente de la tabla.

41. Explique en términos de interacciones no covalentes por qué el agua y el etanol son miscibles, pero el agua y el ciclohexano no.

42. Explique por qué el agua forma gotas casi esféricas sobre un auto recién encerado pero no sobre uno sucio, sin encerar.

43. Explique las tendencias que se observan en el diagrama que sigue para los puntos de ebullición de algunos compuestos de hidrógeno de los grupos principales.
    (a) Grupo IV: CH_4, SiH_4, GeH_4 y SnH_4
    (b) Grupo V: NH_3, PH_3, AsH_3 y SbH_3
    (c) Grupo VI: H_2O, H_2S, H_2Se y H_2Te
    (d) Grupo VII: HF, HCl, HBr y HI



44. Ordene los gases nobles de menor a mayor punto de ebullición. Explique su razonamiento.

45. ¿Cuáles de los siguientes compuestos forman puentes de hidrógeno?
    (a) CH_2Br_2 (b) $CH_3OCH_2CH_3$ (c) $H_2NCH_2CO_2H$ (d) H_2SO_3 (e) CH_3CH_2OH

46. ¿Cuál de los siguientes compuestos esperaría que sea más soluble en ciclohexano (C_6H_{12})? ¿El menos soluble? Explique su razonamiento.
    (a) NaCl (b) CH_3CH_2OH (c) C_3H_8

Quiralidad en compuestos orgánicos

47. Encierre en un círculo los átomos de carbono quirales, si los hay, de las siguientes moléculas.

```
         O HO   OH O
         ‖  |    |  ‖
(a) HO—C—C—C—C—H
            |    |
            H    H

         O   O
         ‖   ‖
(b) CH3—C—C—OH

                 H   O
                 |   ‖
(c) CH3—CH2—C—C—OH
                 |
                NH2
```

48. Encierre en un círculo los átomos de carbono quirales, si los hay, de las siguientes moléculas.

```
        HO  OH
         |   |
(a) CH3—C—C—H
         |   |
         H   H

(b) H—C=C—CH2—OH
       |  |
       H  H

        Cl  F
         |   |
(c) CH3—C—C—Cl
         |   |
        Cl   H
```

49. Encierre en un círculo los átomos de carbono quirales, si los hay, de los siguientes compuestos.

```
       H  Cl    H
       |  |     |
(a) H—C—C——C—H
       |  |     |
       H  CH3   H

        H  H     H
        |  |     |
(b) Cl—C—C——C—H
        |  |     |
        H  CH3   H

       H  Br H  H  H
       |  |  |  |  |
(c) H—C—C—C—C—C—H
       |  |  |  |  |
       H  H  H  H  H

       H  H  Br H  H
       |  |  |  |  |
(d) H—C—C—C—C—C—H
       |  |  |  |  |
       H  H  H  H  H
```

50. Encierre en un círculo los átomos de carbono quirales, si los hay, de los siguientes compuestos.

```
        H   Br  H   H
        |   |   |   |
(a)  H—C———C———C———C—H
        |   |   |   |
        H   Cl  H   H

        H   CH3     H
        |   |       |
(b)  H—C———C———————C—H
        |   |       |
        H   H       H

        H   H   H   H   H
        |   |   |   |   |
(c)  H—C———C═══C———C———C—H
        |           |   |
        H           Br  H
```

51. ¿Cómo puede saber por su fórmula si un compuesto puede existir o no como enantiómero?

52. ¿Qué condiciones deben satisfacerse para que una molécula sea quiral?

53. ¿Cuáles de las siguientes cosas no pueden superponerse a su imagen en el espejo?

(a) Clavo (b) Tornillo (c) Zapato
(d) Calcetín (e) Palo de golf (f) Balón de fútbol americano
(g) Su oreja (h) Espiral (i) Bate de béisbol
(j) Suéter

Determinación de estructura molecular por espectroscopia

54. Las espectroscopias al ultravioleta y al IR sondean diferentes aspectos de las moléculas.

(a) ¿La radiación ultravioleta tiene suficiente energía como para causar transiciones en la energía de cuáles electrones de un átomo?

(b) ¿Qué nos dice la espectroscopia al infrarrojo acerca de una molécula dada?

55. La figura 10.32 es el espectro al infrarrojo del etanol. (a) ¿Qué extensión requiere menos energía? (b) ¿Y más energía?

Biomoléculas

56. Analice las diferencias entre el grado de formación de puentes de hidrógeno en los pares G-C y A-T en los ácidos nucleicos. Si una cadena de DNA tiene más pares G-C que A-T en la doble hélice, el punto de fusión (punto de desenrollamiento) aumenta. En cambio, el punto de fusión de las cadenas con más apareamiento A-T disminuye. Explique.

57. Una cadena de DNA contiene la secuencia de bases T-C-G. Dibuje una estructura de esta sección de DNA que muestre los puentes de hidrógeno entre los pares de bases de esta cadena y su cadena complementaria.

Preguntas generales

58. La fórmula del cloruro de nitrilo es NO_2Cl. Dibuje la estructura de Lewis en la molécula, incluidas todas las estructuras de resonancia. Describa las geometrías de pares de electrones y molecular, y dé valores para todos los ángulos de enlace.

59. La vainillina es el agente saborizante del extracto de vainilla y del helado de vainilla. Su estructura es

```
                     :O: ángulo-3
         carbono-1    ‖
                      C—H
                      |
              H       C       H
               \   //   \   /
                 C         C
   ángulo-1      |         ‖      ángulo-2
                 C         C
               /   \\   /   \
              H       C       O—CH3
                      |          carbono-3
   carbono-2         :O—H
                   oxígeno-1
```

(a) Dé valores para los tres ángulos de enlace indicados.
(b) Indique el enlace más polar de la molécula.
(c) Encierre en un círculo el enlace carbono-oxígeno más corto.

60. Cada una de las moléculas que siguen tiene átomos de flúor unidos a un átomo de los Grupos 1A o 3A a 6A. Dibuje la estructura de Lewis de cada uno y luego describa las geometrías de pares de electrones y molecular. Comente las similitudes y diferencias en la serie.

(a) BF_3 (b) CF_4 (c) NF_3 (d) OF_2 (e) HF

61. Watson y Crick recibieron el premio Nobel de 1962 por su sencillo pero elegante modelo de la "molécula de la herencia", el DNA. La clave de su estructura (la "doble hélice") fue el entendimiento de la geometría y las capacidades de enlace de las bases nitrogenadas como la molécula de timina que se muestra. (a) Dé valores aproximados para los ángulos de enlace indicados. (b) ¿Cuáles son los enlaces más polares de la molécula?

```
                  H
                  |  3
         H        N         :O:
           \   /  ..  \   //
             C          C
           1 ‖          |
   H         C          N
     \     /   \      /  ..\
       C  2      C           H
     /   \       ‖
   H      H     :O:
```

62. El momento dipolar de la molécula de HCl es de 3.43×10^{-30} C·m y la longitud del enlace es de 127.4 pm; el momento dipolar del HF es de 6.37×10^{-30} C·m, con una longitud de enlace de 91.68 pm. Use la definición de momento dipolar como producto de la carga parcial en cada átomo por la distancia de separación (véase la Sección 10.4) para calcular las cargas en coulombs que la longitud del enlace separa en cada molécula dipolar. Use su resultado para demostrar que el flúor es más electronegativo que el cloro.

63. En la fase gaseosa, los iones positivos y negativos forman pares que son como moléculas. Un ejemplo es el KF, para el que se ha medido un momento dipolar de 28.7×10^{-30} C·m y una distancia de separación entre los dos iones de 217.2 pm. Use esta información y la definición de momento dipolar para calcular la carga parcial de cada átomo. Compare su resultado

con la carga esperada, que es la de un electrón -1.602×10^{-19} C. Con base en su resultado, ¿es el KF totalmente iónico?

64. Dibuje la geometría de una molécula o ion que contenga carbono y en la que el ángulo entre dos átomos enlazados al carbono sea
(a) exactamente de 109.5°.
(b) ligeramente diferente de 109.5°.
(c) exactamente de 120°.
(d) exactamente de 180°.

65. El compuesto que sigue tiene el nombre común de acetilacetona. Como se muestra, existe en dos formas, una llamada *enol*, y la otra, *ceto*.

$$H_3C—C(OH)=CH—C(=O)—CH_3 \rightleftharpoons H_3C—C(=O)—CH_2—C(=O)—CH_3$$

forma *enol* forma *ceto*

Cuando está en la forma *enol*, la molécula puede perder H^+ del grupo —OH para formar un anión. Uno de los aspectos más interesantes de este anión (conocido como ion *acac*) es que uno o más de ellos pueden reaccionar con un catión de metal de transición para dar compuestos muy estables y coloridos (véase la fotografía).

$$[H_3C—C(=O)—CH=C(—O)—CH_3]M, \text{]}_3$$

$M(acac)_3$

(a) Utilizando energías de enlace, calcule el cambio de entalpía para el cambio *ceto* ⟶ *enol*. ¿La reacción es exo o endotérmica?
(b) ¿Qué geometrías de pares de electrones y "molecular" tiene cada átomo de C de las formas *ceto* y *enol*? ¿Qué cambios (si acaso) ocurren cuando la forma *ceto* cambia a la forma *enol*?
(c) Si quisiera preparar 15.0 g de $Cr(acac)_3$, de color marrón, con la reacción

$$CrCl_3 + 3\ H_3C—C(OH)=CH—C(O)—CH_3 + 3\ NaOH \longrightarrow Cr(acac)_3 + 3H_2O + 3\ NaCl$$

¿cuántos gramos de cada reactivo necesitaría?

Compuestos quelatos. Tres complejos del tipo $M(acac)_3$, donde M es (izq. a der.) Co, Cr y Fe. *(C. D. Winters)*

Aplicación de conceptos

66. Llene esta tabla.

Molécula o ion	Geometría de pares de electrones	Geometría molecular	Hibridación del átomo de yodo
ICl_2^+			
I_3^-			
ICl_3			
ICl_4^-			
IO_4^-			
IF_4^+			
IF_5			
IF_6^+			

67. Llene esta tabla.

Molécula o ion	Geometría de pares de electrones	Geometría molecular	Hibridación del átomo de yodo
SO_2			
SCl_2			
SO_3			
SO_3^{2-}			
SF_4			
SO_4^{2-}			
SF_5^+			
SF_6			

68. Nombre un elemento del Grupo 1A a 8A que pudiera ser el átomo central (X) en los siguientes compuestos.
(a) XH_3 con un par de electrones solitarios
(b) XCl_3
(c) XF_5
(d) XCl_3 con dos pares de electrones solitarios

69. Nombre un elemento del Grupo 1A a 8A que pudiera ser el átomo central (X) en los siguientes compuestos.
(a) XCl_2
(b) XH_2 con dos pares de electrones solitarios
(c) XF_4 con un par de electrones solitarios
(d) XF_4

70. ¿Cuántas moléculas de agua podrían unirse por puentes de hidrógeno a una molécula de ácido acético? Dibuje las moléculas de agua y use líneas punteadas para indicar los puentes.

```
    H  :O:
    |   ‖   ..
H—C—C—O—H
    |       ..
    H
```

71. ¿Cuántas moléculas de agua podrían unirse por puentes de hidrógeno a una molécula de etilamina? Dibuje las moléculas de agua y use líneas punteadas para indicar los puentes.

```
    H   H   H
    |   |   |
H—C—C—N—H
    |   |   ..
    H   H
```

72. Las siguientes son respuestas que ciertos estudiantes dieron cuando se les pidió dar un ejemplo de puentes de hidrógeno. ¿Cuáles son correctas?

(a) H—H···H—H

(b)
```
H               O
  \           /   \
   C=O···H         H
  /
H
```

(c) H—F

(d)
```
   O     H     H
  /  \ .·  \  /
H     H     O
```

73. ¿Cuáles de los siguientes son ejemplos de puentes de hidrógeno?

(a)
```
H     H
:  \ /
:   O
N
/ | \
H H  H
```

(b) H—H

(c)
```
    H  H              O
    |  |            /   \
H—C—C—O—H···H       H
    |  |
    H  H
```

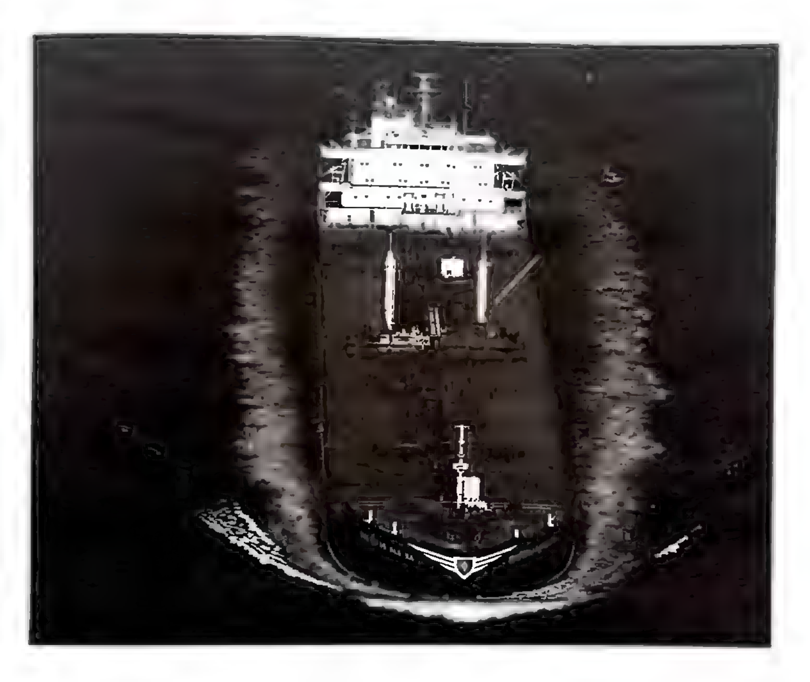
(d)
```
F—H
:
N
/ | \
H H  H
```

74. En otro universo, los elementos tratan de completar un noneto (nueve electrones de valencia) en lugar de un octeto al formar enlaces químicos. El resultado es que se forman enlaces covalentes cuando dos átomos comparten un trío de electrones. Dos compuestos de este otro universo son H_3O y H_2F. Dibuje sus estructuras de Lewis y luego determine sus geometrías de tríos de electrones y molecular.

CAPÍTULO

11

Energía, compuestos orgánicos y polímeros



Este enorme buque tanque lleva petróleo de los campos petroleros del Oriente Medio a Europa, Asia y América. La energía potencial se almacena en el petróleo dentro de los enlaces químicos de compuestos de carbono. Éstos se oxidarán en su mayor parte para liberar energía y formar dióxido de carbono y agua. Algunas moléculas no se quemarán, y sus átomos se convertirán en parte de las carreteras o se transformarán en envolturas para alimentos, juguetes y tal vez hasta cosméticos y medicinas. • ¿Qué clases de compuestos de carbono están presentes en el petróleo, y cómo se aprovechan? En el problema sinóptico al final del capítulo se le pedirá contestar algunas preguntas acerca de los cambios que sufren diversos compuestos de carbono del petróleo y otras fuentes. Un estudio cuidadoso del contenido de este capítulo le ayudará a contestar estas preguntas. *(Calvin Larsen, Photo Researchers, Inc.)*

La combustión de la hulla, del gas natural y del petróleo (combustibles fósiles) proporciona el 88% de toda la energía que se usa en el mundo. Cuando se queman estos materiales, el carbón que contienen se libera a la atmósfera como CO_2. Entonces la fotosíntesis convierte la mayor parte de este CO_2 en compuestos orgánicos. Aunque muchos de estos productos de la fotosíntesis son muy útiles como fuente de energía para los seres humanos y los animales, no son tan convenientes como los combustibles fósiles para generar energía en plantas eléctricas y para los automóviles. Con las tasas de consumo actuales, se *estima* que las reservas mundiales durarán 1500 años en el caso de la hulla, 120 años en el del gas natural y 60 años en el del petróleo. Estas cifras no son seguras, y conforme a las medidas de ahorro que se tomen para cuando se presente la escasez, aun las reservas de petróleo podrían durar más de un siglo.

Los combustibles fósiles son también la principal fuente de hidrocarburos, y cerca del 6% del petróleo que se refina actualmente es la fuente de la mayor parte de los compuestos orgánicos que se utilizan para fabricar productos de consumo. Por esta razón es común referirse a la industria química orgánica como industria petroquímica. Esta industria genera productos que incluyen plásticos, caucho sintético, fibras sintéticas, fertilizantes y miles de productos de consumo. En este capítulo estudiaremos unas cuantas de las principales clases de compuestos orgánicos y algunas de sus reacciones, sobre todo las que se utilizan para suministrar energía y producir polímeros.

11.1 PETRÓLEO Y GAS NATURAL

La importancia económica de la industria química orgánica puede verse en la lista de las sustancias que se producen en mayores cantidades en Estados Unidos. De las 25 que ocupan los primeros lugares y que se enumeran en la tercera de forros, 13 son compuestos orgánicos. Actualmente, el petróleo es la principal fuente de los hidrocarburos que se emplean como materias primas para por lo menos 10 de estos 13 compuestos químicos. Para los cientos de sustancias orgánicas más que son económicamente muy importantes, el petróleo es la única fuente conocida. ¿Durante cuánto tiempo será viable el petróleo como fuente de energía y materias primas para productos de consumo? Probablemente no mucho. En la figura 11.1 se muestra la producción e importación de petróleo por Estados Unidos durante los últimos años. Con sólo el 4% de las reservas globales en 1995, Estados Unidos tuvo el 8% de la

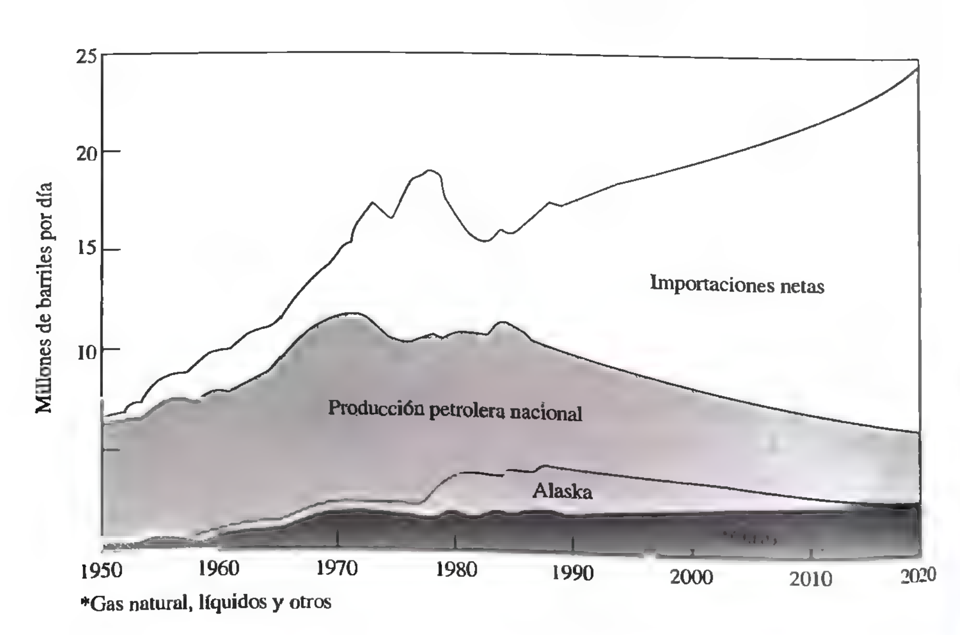


Figura 11.1 Producción e importación de petróleo en Estados Unidos. Actualmente más del 50% de todo el petróleo que se usa en Estados Unidos es importado, y las proyecciones muestran que las importaciones petroleras irán en aumento.

producción mundial de petróleo. Hoy en día el consumo mundial promedio de petróleo es de unos 4.5 barriles de petróleo al año por persona. En Estados Unidos el consumo de petróleo es de 24 barriles por persona por año, y en el África subsahariana la cifra es de menos de un barril por persona por año. Se espera que el consumo mundial de petróleo baje a 1.5 barriles por persona para el año 2030, al aumentar los precios por la escasez de petróleo. Esto requerirá cambios drásticos en la economía energética mundial y una reducción en el uso de petróleo como principal fuente de compuestos orgánicos. Por otra parte, tanto el gas natural como la hulla son fuentes importantes de hidrocarburos, y es probable que la importancia de la hulla crezca a medida que se agoten las reservas de los demás combustibles fósiles.

Un barril de petróleo contiene 42 galones. Hace muchos años el petróleo se transportaba en barriles. Hoy en día casi nunca se le ve en barriles, pues se le transporta por tuberías y en buques tanque. No obstante, el barril sigue siendo la unidad de medida común para el petróleo.

El petróleo es una mezcla compleja de alcanos, cicloalcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos, formada a partir de los restos de plantas y animales que vivieron hace millones de años. El petróleo crudo contiene varios millares de compuestos, en su mayor parte hidrocarburos, y su composición varía según el lugar del yacimiento. El petróleo crudo de Pennsylvania contiene principalmente hidrocarburos de cadena lineal, mientras que el crudo de California contiene una proporción elevada de hidrocarburos aromáticos. Los primeros usos del petróleo fueron principalmente la lubricación y la combustión abierta en lámparas. Cuando se inventó el motor de combustión interna, se hizo necesario refinar el petróleo para producir combustibles líquidos con propiedades que les permitieran una combustión eficiente en esos motores.

Ya presentamos antes las diferentes clases de hidrocarburos (compuestos de carbono e hidrógeno) (← ***págs. 84 y 365***). Los alcanos tienen enlaces C—C; los alquenos tienen uno o más enlaces C=C; los aromáticos incluyen anillos como el del benceno.

Refinación del petróleo

La refinación del petróleo comienza con su separación en grupos de compuestos cuyos puntos de ebullición quedan dentro de intervalos bien definidos mediante un proceso llamado **destilación fraccionada.** La diferencia entre una destilación simple y una fraccionada es el grado de separación que se logra. Por ejemplo, el agua que contiene sólidos u otros líquidos disueltos se puede purificar por destilación. La solución impura se calienta hasta la ebullición; el vapor de agua se condensa como líquido puro y se recoge en otro recipiente (Figura 11.2). Puesto que el petróleo contiene mi-

El problema de desafío conceptual PC-11.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Torre de refinería de petróleo.
(Ashland Oil, Inc.)

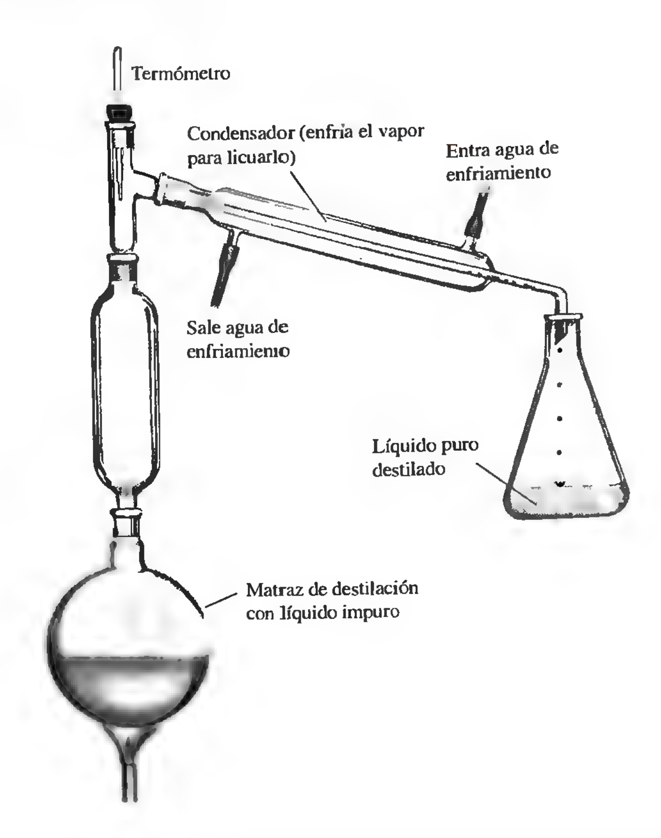


Figura 11.2 Destilación del agua. El agua que contiene sólidos disueltos u otros líquidos por lo general se puede purificar por destilación. Cuando la solución se calienta por encima del punto de ebullición, el agua se evapora y se hace pasar al condensador frío en el cual se licua y pasa al matraz de captación. (No se deben usar flamas abiertas para calentar.)

Se pueden conseguir hidrocarburos de petróleo de alta pureza, como hexano puro, pero son muy costosos y nunca se usarían como combustibles; sólo para efectuar pruebas.

Las fracciones del petróleo son mezclas de cientos de hidrocarburos cuyos puntos de ebullición están dentro de cierto intervalo.

les de hidrocarburos diferentes, la separación de los compuestos puros no es factible ni necesaria. Los productos que se obtienen de la destilación fraccionada del petróleo siguen siendo mezclas de cientos de hidrocarburos, por lo que se les llama **fracciones de petróleo.**

La figura 11.3 es un esquema de una torre de destilación fraccionada que se emplea en la refinación del petróleo. El petróleo crudo se calienta primero hasta unos 400 °C para producir un vapor caliente que ingresa en la torre fraccionadora por la parte inferior. La temperatura baja a medida que el vapor asciende por la torre, y diferentes componentes se condensan en distintos puntos de la torre. Las fracciones volátiles de punto de ebullición más bajo permanecen en la fase de vapor más tiempo que las fracciones menos volátiles con punto de ebullición más alto. Estas diferencias en los intervalos de las temperaturas de ebullición permiten la separación en fracciones. Los hidrocarburos más ligeros no se condensan y se extraen por la parte superior de la torre como gases. Los hidrocarburos más pesados no se vaporizan y se recogen en la base de la torre como líquidos y sólidos disueltos. Este proceso de destilación fraccionada es muy importante en nuestra economía porque produce la mayor parte de los combustibles líquidos que impulsan nuestros automóviles, camiones, trenes y aviones. También proporcionan combustible para la calefacción que se usa en algunas regiones. En la tabla 11.1 de la pág. 454 se da una lista de productos representativos de la destilacción fraccionada del petróleo.

Índice de octano

Una propiedad importante de los hidrocarburos líquidos es su **temperatura de autoignición,** o sea la temperatura a la que el líquido se enciende y arde sin una fuente de encendido. La temperatura de autoignición de un hidrocarburo está relacionada con su composición molecular. Las moléculas grandes de hidrocarburo, de cadena li-

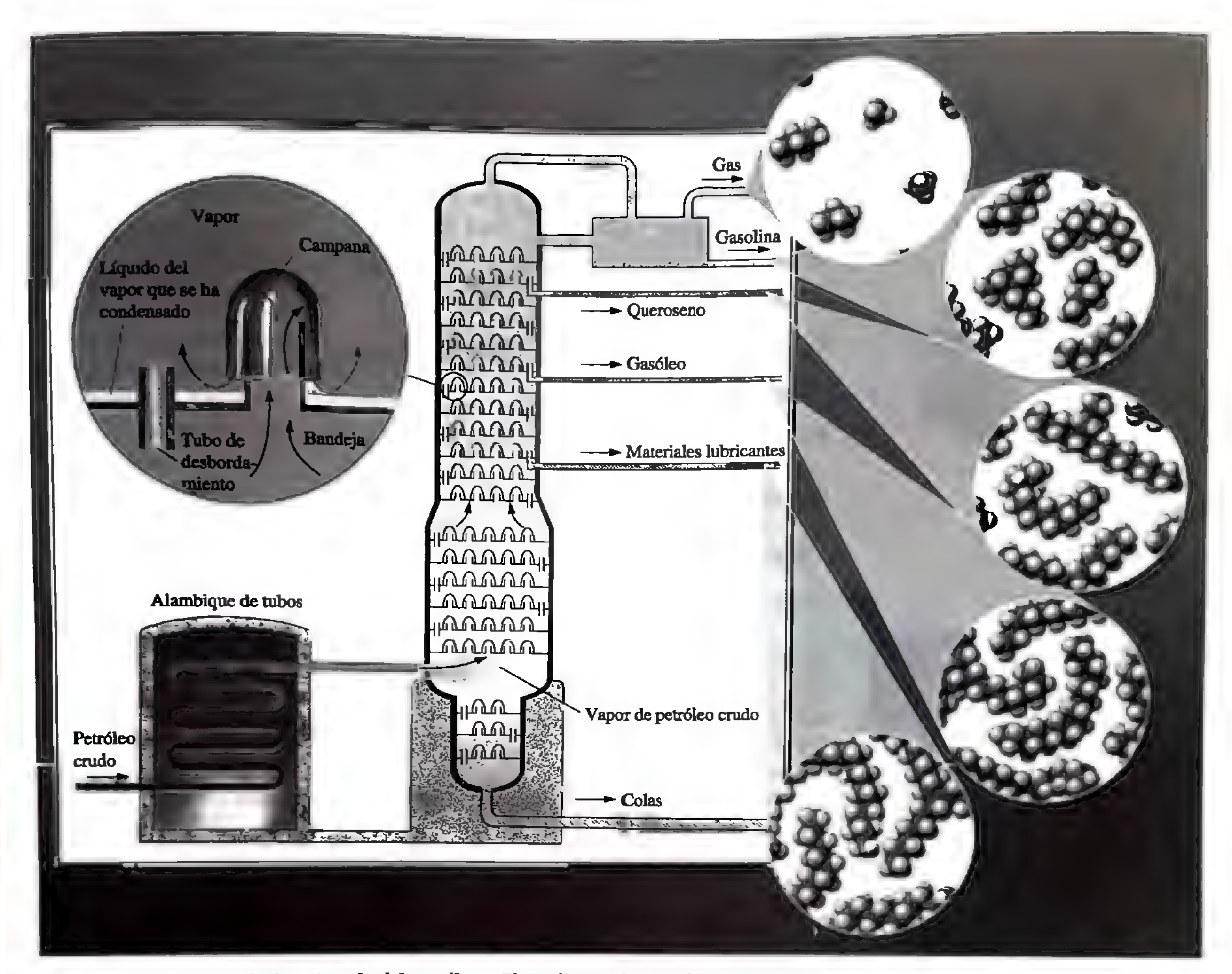


Figura 11.3 Destilación fraccionada del petróleo. El petróleo crudo se calienta primero a 400 °C en el alambique de tubos. Luego los vapores ingresan en la torre fraccionadora. A medida que los vapores ascienden por la torre, se enfrían y condensan de modo que es posible extraer diferentes fracciones a diferentes alturas.

neal, tienen temperaturas de autoignición mucho más bajas que las moléculas más pequeñas de cadena ramificada. Dado que la gasolina consiste principalmente en moléculas pequeñas, tiene una temperatura de autoignición relativamente alta, y para que su ignición se realice con eficiencia en un motor, se requiere una fuente de encendido: la chispa de una bujía. No obstante, el interior de los modernos motores de gasolina alcanza temperaturas muy altas y puede haber autoignición antes de que la chispa encienda el combustible. Esto perjudica el rendimiento del motor. Cuando hay encendido prematuro el motor muestra un golpeteo y, en condiciones severas, detonaciones.

El índice de octano de una gasolina es una medida de su capacidad para arder uniformemente sin preencendido ni detonaciones del motor. Los alcanos de cadena lineal son menos estables térmicamente y arden de manera mucho menos uniforme que los alcanos de cadena ramificada. Por ejemplo, la fracción de gasolina

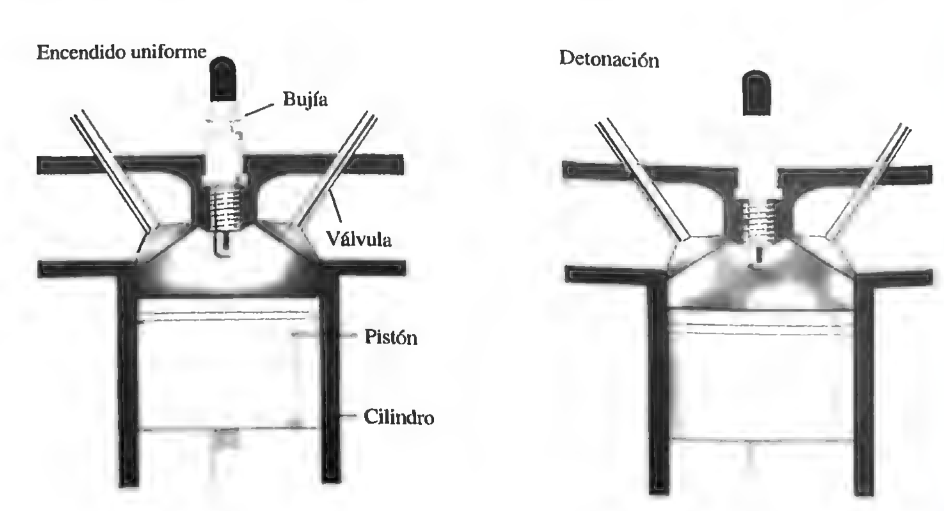
TABLA 11.1 Fracciones de hidrocarburos del petróleo

Fracción	Intervalo de tamaños de las moléculas	Intervalo de puntos de ebullición (°C)	Usos
Gas	C_1–C_4	0 a 30	Gas combustible
Gasolina de proceso directo	C_5–C_{12}	30 a 200	Combustible para automóviles
Queroseno	C_{12}–C_{16}	180 a 300	Combustible para aviones a reacción y motores diesel
Gasóleo	C_{16}–C_{18}	Más de 300	Combustible para motores diesel, materia prima para pirólisis
Materia prima para lubricantes	C_{18}–C_{20}	Más de 350	Aceite lubricante, materia prima para pirólisis
Cera parafínica	C_{20}–C_{40}	Sólidos de bajo punto de fusión	Velas, papel encerado
Asfalto	Más de C_{40}	Residuos pegajosos	Asfalto para carreteras, alquitrán para techos

de "proceso directo" que se obtiene directamente de la destilación fraccionada del petróleo no es un buen combustible para motores y requiere una refinación adicional porque contiene primordialmente hidrocarburos de cadena lineal que se preencienden con demasiada facilidad para usarse como combustible en los motores de combustión interna.

Los motores diesel queman gasóleo, una mezcla de hidrocarburos más grandes, en su mayor parte de cadena lineal. El motor diesel no tiene bujías, sino que usa el autoencendido para encender la mezcla aire-combustible.

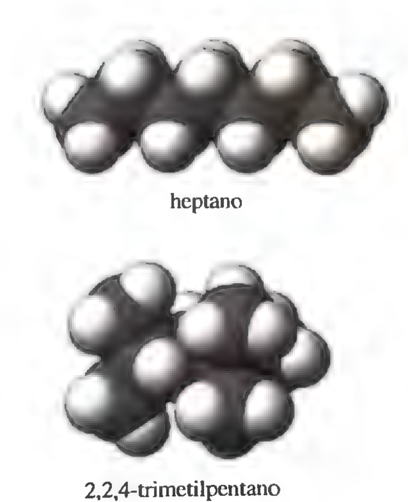
El índice de octano de una gasolina se determina comparando sus características de detonación en un motor de prueba de un solo cilindro con las que tienen mezclas de heptano y 2,2,4-trimetilpentano (conocido como isooctano). El heptano detona mucho y se le asigna un índice de octano de cero, mientras que el 2,2,4-trimetilpentano arde uniformemente y recibe un índice de octano de 100. Así pues, si una gasolina tiene las mismas características de detonación que una mezcla de 13% de heptano y 87% de 2,2,4-trimetilpentano, se le asigna un índice de octano de 87. Esto corresponde al índice de octano de la gasolina "regular" sin plomo que se vende actualmente en Estados Unidos. Otras gasolinas de mayor calidad que se venden en las gasolinerías tienen índices de octano de 89 (regular plus) y 92 (premium).



Encendido uniforme en la bujía y preencendido. El preencendido, que causa golpeteo y detonaciones en el motor, se debe a la autoignición a alta temperatura de las moléculas de combustible.

TABLA 11.2 Índice de octano de algunos hidrocarburos y aditivos para gasolina

Nombre	Clase de compuesto	Índice de octano
Octano	Alcano	−20
Heptano	Alcano	0
Hexano	Alcano	25
Pentano	Alcano	62
1-Penteno	Alcano	91
2,2,4-Trimetilpentano (isooctano)	Alcano	100
Benceno	Hidrocarburo aromático	106
Metanol	Alcohol	107
Etanol	Alcohol	108
Alcohol *Ter*butílico	Alcohol	113
Metil *ter*butil éter (MTBE)	Éter	116
Tolueno	Hidrocarburo aromático	118



El índice de octano de una gasolina puede elevarse aumentando el porcentaje de fracciones de hidrocarburos ramificados y aromáticos o agregando mejoradores del octanaje (o ambas cosas). Desde que se estableció el método para determinar índices de octano, se han creado combustibles mejores que el 2,2,4-trimetilpentano con índices de octano de más de 100. En la tabla 11.2 se dan los índices de octano de algunos hidrocarburos y mejoradores del octanaje.

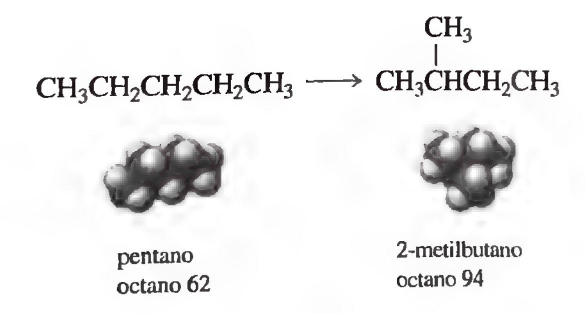
Índices de octano típicos de las gasolinas comunes. *(C.D. Winters)*

Reformación catalítica

Una forma de elevar el índice de octano de la fracción de gasolina es convertir los hidrocarburos de cadena lineal en hidrocarburos ramificados y aromáticos mediante un proceso llamado **reformación catalítica.** En presencia de ciertos *catalizadores*, como platino finamente dividido en un soporte de Al_2O_3, los hidrocarburos de cadena lineal con bajo índice de octano pueden reformarse para dar sus isómeros de cadena ramificada, que tienen índices de octano más altos.

Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción química sin consumirse como sucede con los reactivos. El papel de los catalizadores en las reacciones químicas se trata en la sección 12.3. Los catalizadores son indispensables en muchos procesos químicos industriales que, sin ellos, serían demasiado lentos para resultar prácticos.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$$



También se usa la reformación catalítica para producir hidrocarburos aromáticos empleando diferentes catalizadores y mezclas de petróleo. Por ejemplo, cuando los vapores de gasolina de corrida directa, el queroseno y las fracciones de aceites ligeros se pasan por un catalizador de cobre a 650 °C, un alto porcentaje del material original se convierte en una mezcla de hidrocarburos aromáticos de la que por destilación fraccionada pueden separarse el benceno, tolueno, xilenos y compues-

tos similares. Este proceso se puede representar con la ecuación de la conversión de hexano en benceno.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3 \longrightarrow C_6H_6 + 4\,H_2$$

hexano
octano 25

benceno
octano 106

Mejoradores del octanaje

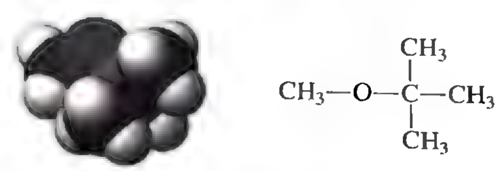
El índice de octano de una mezcla de gasolina dada también puede elevarse agregando agentes "antidetonantes" o mejoradores del octanaje. En Estados Unidos antes de 1975 el agente antidetonante más ampliamente utilizado era el plomo tetraetilo $(C_2H_5)_4Pb$. La adición de 3 g de $(C_2H_5)_4Pb$ por galón eleva el índice de octano entre 10 y 15. De 1925 a 1975 las gasolinas tanto "regular" como "premium" contenían en promedio 3 g de $(C_2H_5)_4Pb$ por galón. También se usó plomo tetrametilo, $(CH_3)_4Pb$.

Las emisiones de los motores de combustión interna contienen CO, óxidos de nitrógeno e hidrocarburos no quemados, todos los cuales contribuyen a la contaminación del aire (véase la Sección 14.12). Al empeorar la contaminación del aire urbano, el Congreso de Estados Unidos aprobó la Ley del Aire Limpio de 1970, que requería que los automóviles modelos de 1975 no emitieran más del 10% del monóxido de carbono e hidrocarburos como los emitidos por los modelos de 1970. La solución para reducir estas emisiones fue instalar un convertidor catalítico a base de platino. El único problema era que requería gasolinas sin plomo, porque éste desactiva el catalizador de platino al recubrir su superficie. Por consiguiente, se ha exigido que los automóviles fabricados desde 1975 deben usar gasolina sin plomo para proteger al convertidor catalítico.

Podrían bastar dos tanques de gasolina con plomo para destruir la actividad de un convertidor catalítico.

Puesto que ya no puede usarse plomo tetraetilo en Estados Unidos ni en algunos otros países, ahora se agregan a las gasolinas otros mejoradores del octanaje. Estos incluyen tolueno, 2-metil-2-propanol (llamado también alcohol *ter*butílico), metil *ter*butil éter (MTBE), metanol y etanol. El mejorador de octano más popular es el MTBE, que ingresó en la lista de los 50 compuestos de mayor producción en 1984 y era el número 12 en 1995 (habiendo sido el 18 en 1994).

Puesto que el plomo es un elemento tóxico (Sección 16.5) que también se estaba emitiendo en los gases de escape, la eliminación del plomo de la gasolina en Estados Unidos produjo beneficios de salubridad a largo plazo además de proteger a los convertidores catalíticos. La gasolina con plomo está prohibida en sólo nueve países del mundo. En muchos lugares se usa más plomo en la gasolina del que jamás se usó en Estados Unidos. El número de niños que están en riesgo de envenenamiento con plomo en todo el mundo a causa del uso continuado de la gasolina con plomo podría ascender a 18 millones.



metil *ter*butil éter

Un **éter** pertenece a la clase de moléculas orgánicas que contienen el grupo funcional R—O—R'. R y R' representan grupos hidrocarburo, como el metilo (← pág. 88).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.1 Índice de octano

Ordene los compuestos orgánicos siguientes de mayor a menor índice de octano: heptano, 1-penteno, benceno, 2,2,4-trimetilpentano, metanol.

Respuesta El orden decreciente es benceno, metanol, 2,2,4-trimetilpentano, 1-penteno, heptano.

Explicación Como se ilustra en la tabla 11.2, los compuestos aromáticos y los alcoholes tienen los índices de octano más altos, seguidos por los alcanos y alquenos de cadena ramificada; los alcanos de cadena lineal tienen los índices de octano más bajos.

Práctica de resolución de problemas 11.1

El heptano (C_7H_{16}) se puede reformar catalíticamente para formar tolueno ($C_6H_5CH_3$). Observe que el tolueno también es una molécula de siete carbonos. ¿Cuántas moléculas de hidrógeno se producen por cada molécula de tolueno que se forma a partir del heptano? Escriba una ecuación balanceada para esta reacción.

Gasolinas oxigenadas y reformuladas

Las enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio (en EUA) requieren que las ciudades con excesiva contaminación por monóxido de carbono usen gasolinas oxigenadas durante el invierno. Las **gasolinas oxigenadas** son mezclas de gasolina con compuestos orgánicos que contienen oxígeno, como MTBE, metanol, etanol y alcohol *ter*butílico. Las gasolinas oxigenadas arden de forma más completa que las no oxigenadas y pueden reducir las emisiones de monóxido de carbono en las áreas urbanas hasta en un 17%. Los reglamentos de 1990 también obligan a que las gasolinas oxigenadas deben contener un 2.7% de oxígeno por peso. El uso de gasolinas oxigenadas es actualmente obligatorio en unas 40 ciudades estadounidenses en las que la contaminación del aire es alta.

Todas las gasolinas son sumamente volátiles. Los vapores que se producen pueden encenderse, lo que permite arrancar un automóvil aun en los días más fríos. Sin embargo, esta volatilidad implica que algunos hidrocarburos ingresan a la atmósfera como resultado de derrames accidentales y de la evaporación durante las operaciones de llenado de tanques en las gasolineras. Los hidrocarburos en la atmósfera desempeñan un papel importante en una serie de reacciones que contribuyen a la contaminación del aire urbano (Sección 14.12). Las **gasolinas reformuladas** están oxigenadas y contienen un porcentaje más bajo de hidrocarburos aromáticos con menor volatilidad que la gasolina ordinaria. Los reglamentos de 1990 (en EUA) obligaron

Unidad totalmente automatizada de una refinería de Kentucky para la producción de MTBE, que se mezcla con la gasolina para mejorar su índice de octano. El MTBE también reduce la tasa de evaporación de la gasolina y la proporción de hidrocarburos no quemados en el escape de los motores. *(Ashland Oil, Inc.)*

La gasolina oxigenada se produce agregando a la gasolina refinada compuestos que contienen oxígeno. La gasolina reformulada requiere cambios en el proceso de refinación a fin de alterar la composición porcentual de los diferentes tipos de hidrocarburos, sobre todo alquenos y aromáticos.

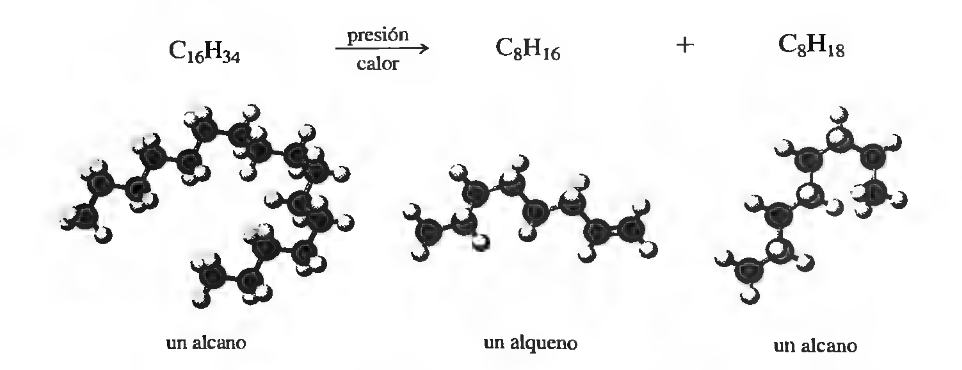
Las nueve ciudades de Estados Unidos en las que la contaminación por ozono es más grave son Baltimore, Chicago, Hartford, Houston, Los Ángeles, Milwaukee, Nueva York, Filadelfia y San Diego.

a nueve de sus ciudades con mayor contaminación por ozono a usar gasolinas reformuladas a partir de 1995, y otras 87 ciudades que no están cumpliendo con las normas de calidad del aire en lo tocante al ozono pueden optar por usarlas. Las enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio, a pesar de ciertas dificultades en su implementación, están teniendo un efecto positivo. A fines de 1996 el Servicio de Investigación del Congreso informó que más de la mitad de las más de 90 áreas que no cumplían con las normas de ozono en 1990, y 28 de las 42 áreas que no cumplían con las normas de monóxido de carbono, ya lo hacen.

Pirólisis catalítica

Una parte de la refinación del petróleo implica ajustar el porcentaje de cada fracción de modo que concuerde con la demanda del mercado. Por ejemplo, hay más demanda de gasolina que de queroseno y combustible diesel. También hay demandas por temporada. En invierno, la demanda de combustible para calefacción es alta, pero en el verano, cuando mucha gente sale de vacaciones, la demanda de gasolina es mucho más alta. Por ello, los refinadores usan reacciones químicas para convertir algunas de las moléculas más grandes de la fracción del queroseno en las moléculas más pequeñas del intervalo de la gasolina en un proceso llamado "pirólisis", "cracking" o "craqueo". El **proceso de pirólisis catalítica** usa un catalizador, calor y presión para romper los hidrocarburos de cadena larga y formar cadenas más cortas que incluyen alcanos y alquenos, muchos dentro del intervalo de la gasolina.

$$C_{16}H_{34} \xrightarrow[\text{calor}]{\text{presión}} C_8H_{16} + C_8H_{18}$$



Puesto que los alquenos tienen índices de octano más altos que los alcanos, el proceso de pirólisis catalítica también eleva el índice de octano de la mezcla. El proceso también es importante para la producción de alquenos que son materias primas en la industria química orgánica (Figura 11.4).

Gas natural

El gas natural es una mezcla de hidrocarburos con masa molecular baja y otros gases atrapados con el petróleo en la corteza terrestre. El gas natural puede recuperarse de pozos petroleros o pozos de gas cuando los gases han migrado a través de la roca circundante. El gas natural que se encuentra en Norteamérica es una mezcla de alcanos C_1 a C_4 [metano (60–90%), etano (5–9%), propano (3–18%) y butano (1–2%)] con otros gases, como CO_2, N_2, H_2S y los gases nobles, principalmente helio en proporciones variables. En Europa y Japón el gas natural es prácticamente metano.

El gas natural es la fuente energética de más rápido crecimiento en Estados Unidos, y el producido en ese país suministra 17% más energía que el petróleo extraído en ese país (Figura 11.5). Cerca de la mitad de los hogares estadounidenses se calienta con gas natural, seguido de la electricidad (18%), petróleo para calderas (15%),

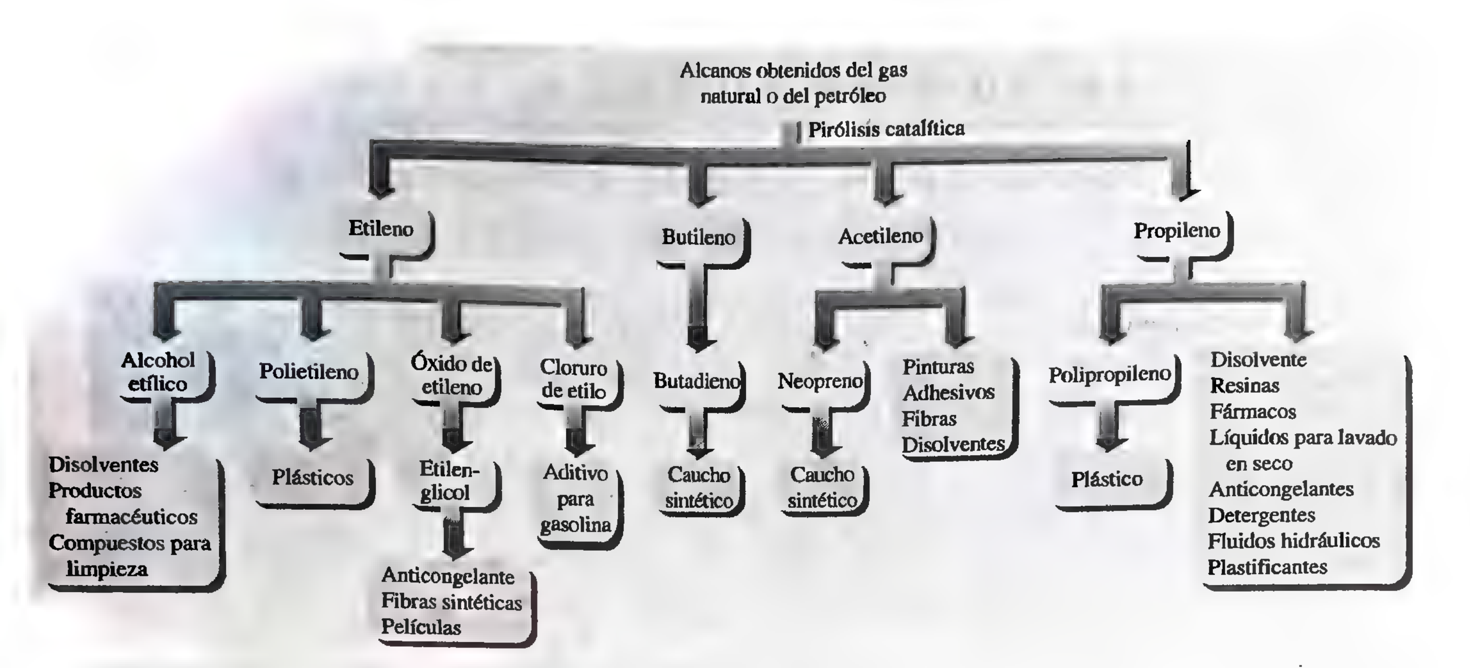


Figura 11.4 Hidrocarburos del petróleo o gas natural. La pirólisis catalítica produce etileno, butileno, acetileno y propileno, que se convierten en otras materias primas químicas y muchos tipos de productos comerciales.

madera (5%) y gas licuado como butano y propano (5%). La hulla y el queroseno apenas representan el 0.5% cada uno, y la calefacción solar de hogares es aún más baja. Sin embargo, Estados Unidos tiene apenas el 5% de las reservas mundiales comprobadas de gas natural; al ritmo de consumo actual, se estima que dichas reservas durarán hasta el año 2050.

El gas natural ya se usa también como combustible para vehículos. En todo el mundo hay unos 700,000 vehículos impulsados por gas natural. California y varios otros estados (en EE.UU.) están fomentando el uso de vehículos que utilicen gas natural en un intento por cumplir con los nuevos reglamentos de calidad del aire. Estos vehículos emiten cantidades mínimas de monóxido de carbono, hidrocarburos y partículas; además, el gas natural cuesta una tercera parte de lo que cuesta la gasolina. Las principales desventajas de estos vehículos movidos por gas son la necesidad de tener un tanque a presión y la falta de estaciones de servicio que vendan gas licuado.

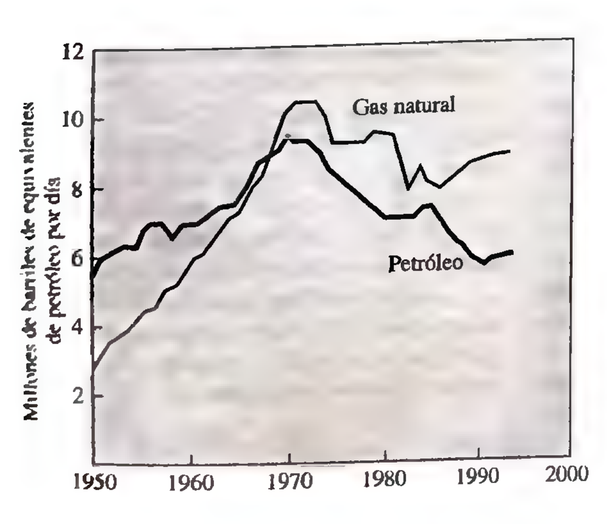


Figura 11.5 Producción de gas natural y petróleo en los Estados Unidos continentales, 1950–1995.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

¿Podría el hielo que arde ser la clave para nuestro futuro energético?

(Cortesía Oregon State University)

Imagine una mezcla de hielo y metano. Es posible porque la estructrua del hielo (véase la Sección 15.4) es lo bastante abierta como para dar cabida a las pequeñas moléculas del metano. Una mezcla así realmente arde, y cuando el hielo se funde libera metano gaseoso que tiene las mismas propiedades que el metano de cualquier otra fuente. Hace poco, apenas 50 millas frente a las costas de Oregon, a una profundidad de 550 m, se encontró esta sustancia, llamada hidrato de metano. Aunque es un poco inusitado encontrar hidrato de metano tan cerca de la costa, es una sustancia más o menos común. En las profundidades del océano, a bajas temperaturas y altas presiones, a veces se forma hielo que contiene gas metano atrapado. El Servicio Geológico de Estados Unidos estima que la cantidad total de carbono atrapado en hidrato de metano en el fondo del océano es más del doble de todo el carbono que se encuentra en los depósitos conocidos de combustibles fósiles, incluidos el petróleo, hulla y gas natural.

El tamaño exacto del depósito de hidrato de metano frente al estado de Oregon, en Estados Unidos, se desconoce aún, pero en el Océano Atlántico frente a las costas de las Carolinas del Norte y del Sur hay un par de depósitos de hidrato de metano con un tamaño similar al del estado de Rhode Island. Estos depósitos contienen cerca de 1300 billones de pies cúbicos de metano, unas 65 veces el actual consumo estadounidense anual de gas natural. Se cree que casi todo este metano se formó por la descomposición bacteriana de sedimentos marinos, pero una parte puede provenir de sedimentos profundos que han existido en el fondo del mar desde tiempos inmemoriales. Cuando cambios geológicos y aumentos en la temperatura liberan el metano de los sedimentos, éste queda atrapado en las estructuras tipo jaula formadas por las moléculas de agua cuando se unen por puentes de hidrógeno para formar hielo. Los grandes depósitos de hidrato de metano también actúan como cemento: mantienen unidas capas enteras de sedimentos. Estas capas también pueden atrapar grandes depósitos de metano gaseoso normal.

Por lo general se cree que algún día los depósitos de hidrato de metano podrán ser aprovechados para suministrar una cantidad enorme de metano utilizable por la población mundial, pero los científicos apenas se están comenzando a dar cuenta de todos los factores que intervienen en el acceso a esos depósitos. La perforación probablemente liberará una parte del metano gaseoso atrapado entre capas de sedimentos. Esto, a su vez, reducirá la presión sobre las capas de sedimento con hidrato de metano que están abajo y probablemente liberará más gas metano. Qué bueno, ¿no? Tal vez no. Si se perturbara todo el depósito de hidrato de metano en un área grande, se liberarían enormes cantidades de él hacia el agua de mar, donde no es muy soluble, y de ahí escaparía a la atmósfera donde actuaría como gas con efecto de invernadero. Aunque es poco probable que una perforación de los depósitos de hidrato de metano libere todo el atrapado, hay unas 3000 veces más metano atrapado en hidrato de metano que el que hay en la atmósfera. Como gas con efecto de invernadero (Sección 11.4), el metano es unas 10 veces más efectivo que el dióxido de carbono. La liberación de grandes cantidades de metano podría afectar considerablemente la temperatura del globo en un tiempo relativamente corto. Se ha sugerido que durante las glaciaciones, a medida que grandes cantidades del agua de los océanos quedaron atrapadas en glaciares y a que bajó el nivel del mar, las disminuciones en la presión sobre el fondo del océano piso resultantes causaron la liberación de metano, el cual entonces calentó el planeta y derritió los glaciares.

¿Los depósitos de hidrato de metano producirán metano utilizable? Es probable que sí, y quizá en un futuro cercano. Ya se está planeando una perforación cuidadosa frente a las costas de Carolina, y los depósitos de Oregon han atraído el interés de países como Japón y Alemania, además de los propios Estados Unidos. Estos dos depósitos son apenas la "punta del iceberg" por así decirlo. En cualquier lugar en el que el mar sea profundo y haya sedimentos es probable que haya hidrato de metano o se esté formando en este momento.

Fuente: Japan High Tech Satellite Network, NEC Corporation, diciembre de 1996.

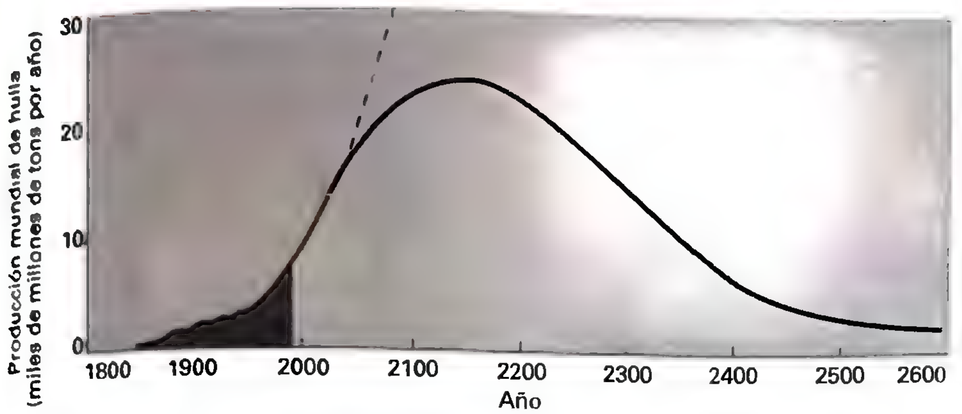


Figura 11.6 Recursos de hulla. La hulla extraída hasta la fecha (área sombreada) es sólo una pequeña fracción de la hulla recuperable conocida. La tasa actual de aumento en el consumo de hulla (línea de guiones) es de cerca del 4% anual. Factores como costo y disponibilidad tarde o temprano harán que la producción baje (línea continua). El área bajo la curva representa la hulla que puede extraerse.

11.2 CARBÓN

Alrededor del 88% de la producción estadounidense de carbón se somete a combustión para generar electricidad. Aunque su uso va en aumento, la quema directa del carbón como combustible para calentamiento ha disminuido debido a que es relativamente sucio, porque se deben manejar grandes volúmenes y es una fuente importante de contaminación del aire (a causa de su contenido de azufre, véase la sección 14.11). Los peligros de las minas de carbón profundas y la perturbación ecológica causada por las minas a cielo abierto también han contribuido a la disminución en el uso del carbón. Al igual que el petróleo, el carbón proporciona materias primas a la industria química.

Se estima que las reservas mundiales de carbón ascienden a cerca de 1024 millones de toneladas, de las cuales cerca del 29% están en Estados Unidos. En la figura 11.6 se resume la cantidad consumida de este combustible y cuánto se espera que duren las reservas.

La mayor parte de los compuestos útiles que se obtienen del carbón son hidrocarburos aromáticos. La hulla es una mezcla compleja e irregular de anillos de carbono de seis miembros parcialmente hidrogenados y otras estructuras, algunas de las cuales contienen átomos de oxígeno, nitrógeno y azufre. El calentamiento de la hulla a altas temperaturas en ausencia de aire, proceso llamado **pirólisis,** produce una mezcla de coque (principalmente carbono), alquitrán de hulla y gas de hulla. Una ton de hulla bituminosa (blanda) produce unas 1500 lb de coque, 8 gal de alquitrán de hulla y 10,000 pies cúbicos de gas de hulla, el cual es una mezcla de H_2, CH_4, CO, C_2H_6, NH_3, CO_2, H_2S y otros gases, y en otros tiempos se usó como combustible. El alquitrán de hulla puede destilarse para dar las fracciones aromáticas que se enumeran en la tabla 11.3. Algunos usos de estos compuestos como materias primas en la preparación de compuestos orgánicos de importancia comercial se muestran en la figura 11.7.

El alquitrán de hulla, un líquido viscoso negro, es una fuente importante de hidrocarburos aromáticos.

TABLA 11.3 Fracciones de la destilación de alquitrán de hulla

Intervalo de puntos de ebullición (°C)	Nombre	Porcentaje por masa	Contribuyentes primarios
Menos de 200	Aceite ligero	5	Benceno, tolueno, xilenos
200–250	Aceite medio	17	Naftaleno, fenol (aceite carbólico), piridina
250–300	Aceite pesado	7	Naftalenos, metilnaftalenos (aceite de creosota), cresoles
300–350	Aceite verde	9	Antraceno, Fenantreno
	Residuo	62	Brea o alquitrán

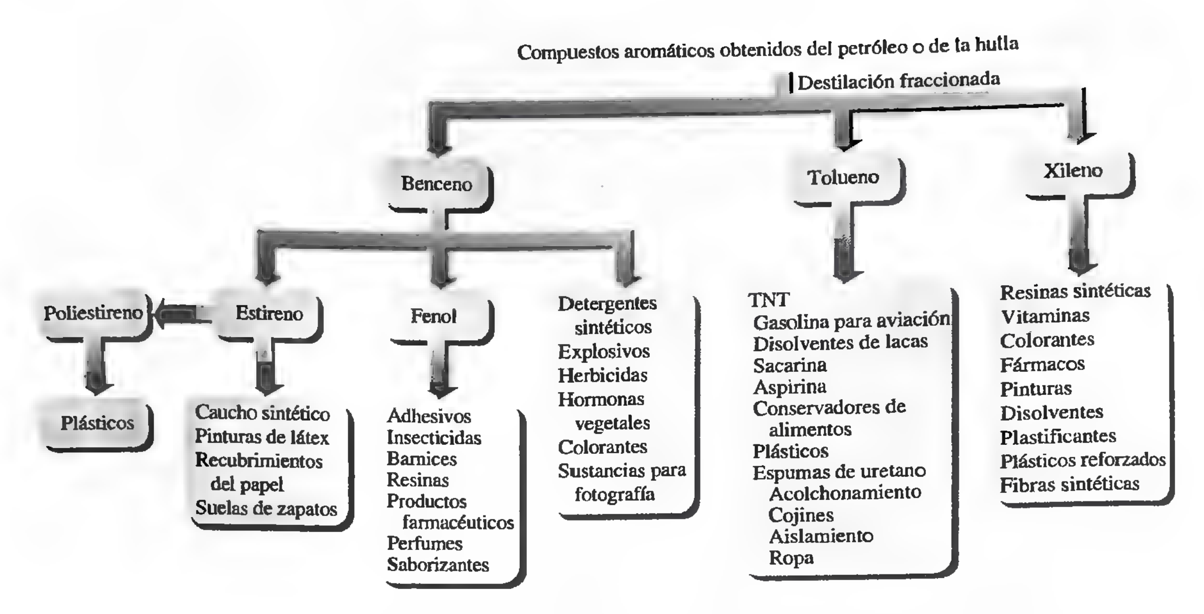


Figura 11.7 Compuestos aromáticos obtenidos del petróleo o de la hulla. El benceno, tolueno y xileno son las materias primas para la elaboración de muchos productos comerciales.

Ejercicio 11.1 Reacciones de combustión de alquitrán de hulla

Escriba ecuaciones balanceadas para la combustión de cada uno de los componentes del gas de hulla H_2, CH_4, CO, C_2H_6 y H_2S.

Gasificación de la hulla

Puesto que la hulla sólida no es tan fácil de manejar como un combustible líquido o sólido, una pregunta natural es ¿por qué no tratar de convertir la hulla en gas? Esto es posible. El carbono de la hulla se combina con agua para formar una mezcla de dos gases combustibles, CO y H_2, conocida como gas de síntesis. El proceso, que es endotérmico, implica tratar hulla pulverizada con vapor sobrecalentado.

$$\underset{\text{hulla}}{C(s)} + \underset{\text{vapor de agua}}{H_2O(g)} \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{gas de síntesis}}{CO(g) + H_2(g)} \qquad \Delta H = 131 \text{ kJ/mol C}$$

Los dos componentes del gas de síntesis arden liberando calor, así que parte de la energía que se requiere para producir la mezcla de gases a partir de hulla y vapor de agua se puede recuperar al quemar el gas.

$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g) \qquad \Delta H = -566 \text{ kJ } (-283 \text{ kJ/mol CO})$$
$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) \qquad \Delta H = -484 \text{ kJ } (-242 \text{ kJ/mol } H_2)$$

La suma de estas dos reacciones da el calor de combustión del gas de síntesis. $(-283) + (-242) = -545$ kJ/mol, que por mol es menor al producido por el meta-

no ($\Delta H = -802$ kJ/mol). El nombre del *gas de síntesis* proviene de su uso como materia prima para la producción de compuestos orgánicos más complejos (véase la Sección 11.6, Metanol).

En un proceso de gasificación de la hulla más moderno, el metano es el producto final. En el proceso, la hulla triturada se mezcla con un catalizador y vapor de agua. La mezcla resultante se calienta a 700 °C para producir metano y dióxido de carbono. La reacción global es

$$2\ C(s) + 2\ H_2O(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} CH_4(g) + CO_2(g) \qquad \Delta H = 15.3\ \text{kJ/mol}\ CH_4$$

Aunque la reacción global es endotérmica, el proceso es una forma energéticamente eficiente de obtener metano, un combustible limpio que libera 802 kJ/mol. La desventaja obvia de esta reacción es que por cada átomo de carbono que se convierte en metano, otro se convierte en una molécula de CO_2, que no tiene valor energético.

Ejercicio 11.2 ¿Por qué es económicamente viable el gas de síntesis?

Explique por qué la producción de gas de síntesis es económicamente viable aunque su producción a partir de hulla es endotérmica

Ejercicio 11.3 El valor energético del CO_2

Explique por qué el CO_2 no tiene valor como combustible.

Licuefacción de la hulla

Se elaboran combustibles líquidos a partir de la hulla tratándola con H_2 a alta presión en presencia de catalizadores (hidrogenación de la hulla). El proceso produce hidrocarburos similares a los del petróleo. El producto se asemeja en apariencia y propiedades al petróleo crudo y se le puede destilar de manera fraccionada como se hace con el petróleo (Sección 11.1) para dar fracciones de hidrocarburos que sirven como combustibles y para fabricar cosas como plásticos, fármacos, etc. Se pueden producir unos 230 galones de líquido por cada tonelada de hulla. Hoy en día el costo de un barril de líquido obtenido por licuefacción de la hulla es aproximadamente el doble del de un barril de petróleo crudo, pero a medida que se vaya reduciendo el abasto de petróleo y aumente el costo del crudo, la licuefacción de la hulla deberá resultar económicamente viable.

Planta de licuefacción de hulla.
(Carlos Hahn)

Ejercicio 11.4 Hidrogenación de la hulla

Explique de dónde proviene el hidrógeno empleado para hidrogenar la hulla. ¿Puede detectar un patrón aquí?

11.3 INTERDEPENDENCIA ENERGÉTICA

A estas alturas deberá ser obvio que nuestra energía proviene de diversas fuentes. Cuando conducimos un automóvil, la gasolina que lo impulsa puede provenir del país o del extranjero. Algunas personas ya manejan automóviles impulsados por gas natural o por electricidad. El gas natural podría ser importado y la electricidad podría haberse generado al quemar hulla, gas natural o combustóleo, o incluso de un reactor nuclear (Sección 19.6).

Todas las formas de energía son, en teoría, intercambiables. El trabajo que puede realizar cierta cantidad de energía es el mismo sin importar de dónde provenga ésta. Al consumidor no le importa si va al trabajo consumiendo energía de un combustible fósil en forma de gasolina o si es electricidad generada al quemar hulla, aunque la energía se mide de diferente manera. Un automóvil normal podría requerir 1 gal de gasolina. Un automóvil eléctrico requeriría unos 39 kilowatts-hora (kwh) de electricidad para viajar la misma distancia. En la tabla 11.4 se compara el contenido energético del gas natural, el combustóleo y la hulla en términos de sus equivalentes en kwh de electricidad y joules.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.2 Conversiones de energía

Un buque tanque grande contiene 1.5 millones de barriles de petróleo crudo. (a) Exprese el equivalente energético de este petróleo en joules. (b) ¿A cuántas toneladas de hulla equivale este petróleo?

Respuesta (a) 8.9×10^{15} J; (b) 3.3×10^{5} ton de hulla

Explicación

(a) Encuentre en la tabla 11.4 la entrada correspondiente al número de joules de energía térmica que equivalen a un barril de petróleo: 5.9×10^{9}. Use este valor como factor de conversión para calcular la primera respuesta.

$$1.5 \times 10^{6}\ \text{bbl} \times \frac{5.9 \times 10^{9}\ \text{J}}{1\ \text{bbl}} = 8.9 \times 10^{15}\ \text{J}$$

(b) Busque en la tabla 11.4 la conversión entre barriles de petróleo y toneladas de hulla. 1 barril de petróleo equivale a 0.22 t de hulla. Use esta conversión para calcular la respuesta.

$$1.5 \times 10^{6}\ \text{bbl} \times \frac{0.22\ \text{t de hulla}}{1\ \text{bbl}} = 3.3 \times 10^{5}\ \text{t de hulla}$$

Práctica de resolución de problemas 11.2

¿Cuánta energía, en joules, puede obtenerse quemando 4.2×10^{9} ton de hulla? ¿A cuántos pies cúbicos de gas natural equivale esto?

Todas las máquinas que queman combustibles, incluidos los motores de automóvil y las plantas termoeléctricas, tienen una eficiencia menor que el 100%; siempre se desperdicia energía térmica. Por ejemplo, la generación y distribución de electricidad tiene una eficiencia global de sólo un 33%. Esto implica que por cada 1000 J de energía que se producen al quemar un combustible fósil como la hulla, sólo 330 J de energía eléctrica llegan al consumidor.

TABLA 11.4 Tabla de unidades de energía*

Pies cúbicos de gas natural	Barriles de petróleo	Toneladas de hulla bituminosa	Kilowatts hora de electricidad	Joules
1	0.00018	0.00004	0.293	1.055×10^6
1000	0.18	0.04	293	1.055×10^9
5556	1	0.22	1628	5.9×10^9
25,000	4.50	1	7326	26.4×10^9
1×10^6	180	40	293,000	1.055×10^{12}
3.41×10^6	614	137	1×10^6	3.6×10^{12}
1×10^9	180,000	40,000	293×10^6	1.055×10^{15}
1×10^{12}	180×10^6	40×10^6	293×10^9	1.055×10^{18}

*Basado en valores de calefacción de combustible normales. 10^6 = 1 millón; 10^9 = 1000 millones; 10^{12} = 1 billón; 10^{15} = 1000 billones.)

Ejercicio 11.5 Energía de la combustión del petróleo

¿Cuántos joules de energía pueden obtenerse al quemar 3.7×10^7 barriles de petróleo? ¿Cuántos kilowatts-hora de electricidad se suministrarían al consumidor quemando esta cantidad, suponiendo una eficiencia global del 33%?

Ejercicio 11.6 Estimación del calor de desecho

Se desperdicia calor como consecuencia de la termodinámica. Consideremos una planta eléctrica grande que genera 100 millones de kwh de electricidad al día. Estime la energía térmica que se desperdicia y relaciónela con las cantidades correspondientes de petróleo, gas natural o hulla. Trate de imaginar formas de capturar una parte de la energía térmica "de desecho", o toda, y aprovecharla. ¿Por qué cree que no se hace esto?

La potencia es la rapidez con que se produce, transfiere o consume energía. Un watt es 1 J/s, así que una lámpara eléctrica de 100 W consume energía a razón de 100 J cada segundo.

11.4 EL DIÓXIDO DE CARBONO Y EL EFECTO DE INVERNADERO

Se requirieron millones de años para formar combustibles fósiles a partir de organismos que habían obtenido su carbono del CO_2 atmosférico. Durante casi toda su historia, la Revolución Industrial se basó en la combustión de la hulla, y durante más de 90 años los motores de combustión interna han estado quemando combustibles del petróleo. Al quemar estos combustibles de carbono en el curso de unas cuantas décadas, hemos estado devolviendo a la atmósfera los átomos de carbono que habían estado atrapados millones de años. Esta repentina (en una escala de tiempo geológica) liberación de CO_2 ha alterado el equilibrio entre la producción natural de CO_2 por combustión y respiración animal, y su consumo en la fotosíntesis y otros procesos.

Ejercicio 11.7 Fuentes de CO_2

Enumere tantas fuentes naturales de CO_2 como pueda. Enumere tantas fuentes de CO_2 por actividades humanas como pueda.

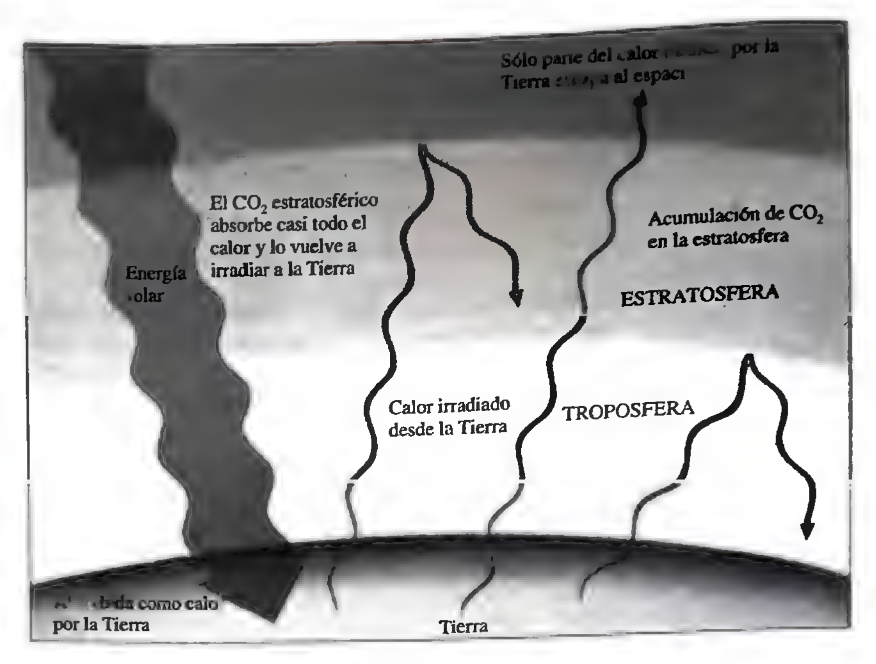


Figura 11.8 El efecto de invernadero. Los gases de invernadero forman una barrera que impide que el calor escape de la superficie terrestre. Sin este efecto, la temperatura de la Tierra sería mucho más baja.

Los océanos y el dióxido de carbono. Los océanos disuelven una cantidad enorme de dióxido de carbono, almacenándolo en forma de carbonatos y bicarbonatos.

Un invernadero botánico se basa en un principio similar a la acción de los gases de invernadero. Las ventanas de vidrio del invernadero transmiten la luz visible pero bloquean la radiación infrarroja que trata de salir.

¿Qué problemas se presentan al incrementar el CO_2 atmosférico? Cuando la radiación solar llega a la atmósfera terrestre, cerca de la mitad de la luz visible (400-700 nm) se refleja de vuelta al espacio. (Esto es bueno, pues de lo contrario la temperatura de la Tierra sería demasiado alta para permitir la vida como la conocemos.) El resto llega a la superficie de la Tierra y causa su calentamiento. Las superficies calentadas (temperatura promedio de 15 °C) vuelven a irradiar esta energía en la región del infrarrojo del espectro (⇐ *pág. 303, Figura 8.1).*

El dióxido de carbono, el vapor de agua, el metano y el ozono absorben radiación en diversas porciones de la región del infrarrojo. Al absorber esta energía reirradiada, estos gases calientan la atmósfera, creando lo que se conoce como **efecto de invernadero** (Figura 11.8). Por ello, los cuatro son "gases de invernadero". Juntos, esos gases constituyen un manto de absorción que reduce la pérdida de energía por irradiación hacia el espacio y mantiene la temperatura atmosférica de la Tierra en un nivel agradable (aunque no en todos los lugares al mismo tiempo). Hay una reserva tan enorme de agua en los océanos que las actividades humanas tienen una influencia insignificante sobre la concentración del vapor de agua en la atmósfera. Además, los procesos naturales producen metano en cantidades tan grandes que las contribuciones humanas son insignificantes. El ozono está presente en concentraciones tan bajas que su contribución al efecto de invernadero es pequeña. Por todo esto, la atención se centra en el cuarto de los gases de invernadero, el CO_2.

Si contamos todas las formas en que se queman combustibles fósiles en todo el mundo, se añaden unos 50,000 millones de toneladas de CO_2 a la atmósfera cada año. Cerca de la mitad de esta cantidad es consumida: una parte por las plantas durante la fotosíntesis y el resto disolviéndose en el agua de lluvia y los océanos para formar ácido carbónico, que después puede formar carbonatos y bicarbonatos.

$$CO_2(g) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + \underset{\text{ion bicarbonato}}{HCO_3^-(ac)}$$

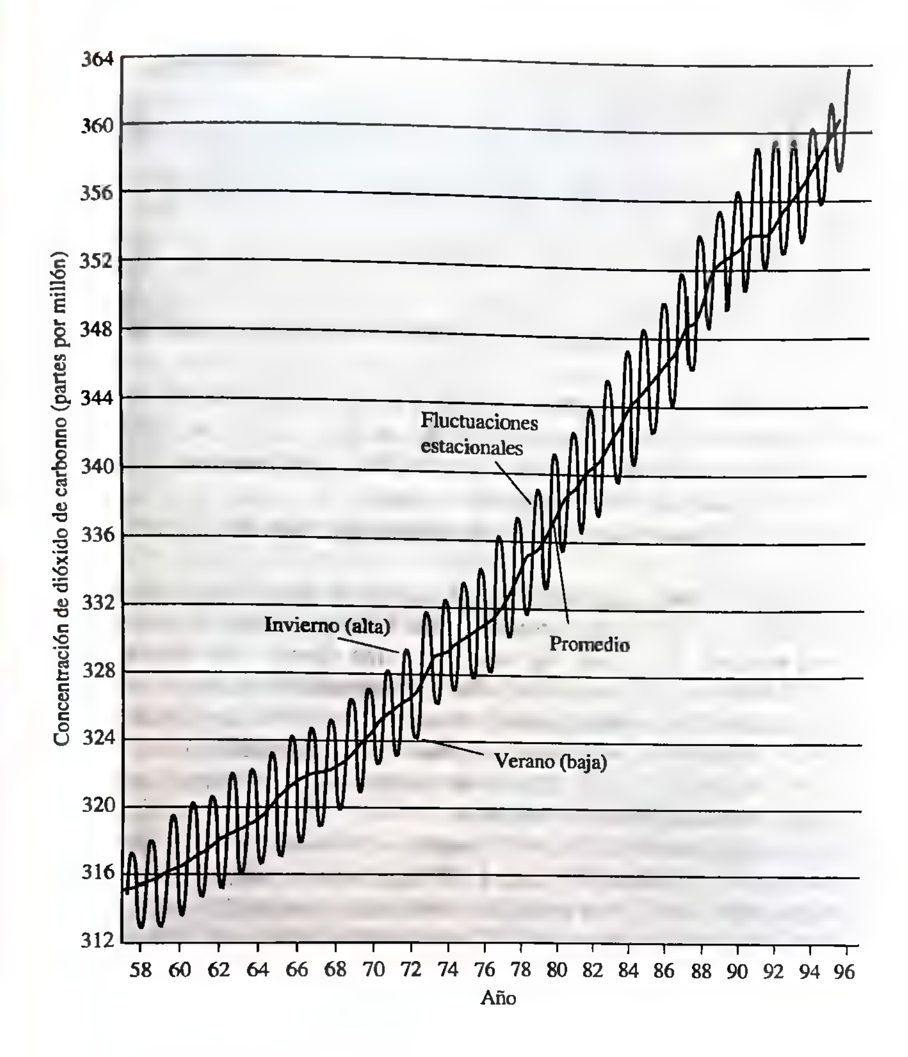


Figura 11.9 Concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera. Las concentraciones de dióxido de carbono en la atmósfera han estado aumentando constantemente. La línea zigzaguea a causa de las fluctuaciones estacionales.

$$HCO_3^-(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

ion carbonato

La otra mitad del dióxido de carbono producido por la quema de combustibles fósiles permanece en la atmósfera, lo que tiene el efecto de aumentar la concentración global de CO_2.

Sin influencias humanas, el flujo de dióxido de carbono entre el aire, las plantas, los animales y los océanos estaría más o menos equilibrado. Sin embargo, entre 1900 y 1970 la concentración global de CO_2 aumentó de 296 partes por millón (ppm) a 360 ppm, o sea un incremento del 22%. Las expectativas son que este aumento continúe, aunque tal vez no tan rápidamente como antes (Figura 11.9). La razón por la que se espera que se frene esta tendencia es una estabilización del consumo energético por persona a medida que se agotan las reservas de combustibles fósiles.

Las partes por millón (ppm) son una forma cómodo de expresor concentraciones bajas. Una ppm se refiere o una parte de algo en un millón de cosas. Una concentración de CO_2 de 360 ppm significa que de cada millón de moléculas de aire 360 son moléculas de CO_2. En la sección 16.5 se tratan los ppm con mayor detalle.

Para ver con qué facilidad nuestras actividades cotidianas afectan la cantidad de CO_2 que se introduce en la atmósfera, considere un vuelo de ida y vuelta de Nueva York a Los Ángeles. Cada pasajero paga unos 200 galones de combustible, que pesan 1400 lb. Al quemarse, cada libra de combustible produce unas 3.14 lb de dióxido de carbono. Así pues, por cada pasajero se producen 4400 lb o dos toneladas métricas, de dióxido de carbono durante el viaje.

Deforestación en Brasil. Esta fotografía de satélite tomada sobre la cuenca del Amazonas muestra el grado de preparación de tierras para el cultivo por roza y quema. La selva que queda se muestra en tono oscuro y el bosque arrasado aparece en tonos más claros. El patrón de escalera arriba a la izquierda es un resultado típico de la tala y quema en esta región. *(Geospace/SPL/Photo Researchers, Inc.)*

Ejercicio 11.8 Producción de dióxido de carbono al viajar en avión

Busque el número anual de millas-pasajero de las líneas aéreas para un año reciente y calcule las toneladas de CO_2 liberado. Compárelas con el CO_2 producido al viajar el mismo número de millas en automóvil. (*Sugerencia:* Suponga un valor de millas por galón y un número promedio de pasajeros por vehículo. Luego use para la gasolina las mismas cifras que se usaron para el combustible de avión en el párrafo anterior.)

La presión demográfica también contribuye mucho a aumentar las concentraciones de CO_2. En la región del Amazonas en Brasil, por ejemplo, se talan y queman bosques para destinar tierras al cultivo. Esta actividad representa una carga enorme sobre el ciclo natural del CO_2, puesto que al quemar la vegetación se añade CO_2 a la atmósfera y, al mismo tiempo, hay menos árboles que usen el CO_2 para la fotosíntesis.

Los científicos han tomado muestras de núcleos de hielo que se remontan a hace 160,000 años. En ellas encontraron diminutas burbujas de aire cuyo contenido de CO_2 puede medirse. Al parecer, hay una correlación directa entre la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera y las temperaturas del globo en el mismo periodo (que se conocen por otras fuentes): al aumentar el nivel de CO_2, las temperaturas globales aumentaron, y viceversa. Algunos científicos creen que el incremento actual en las concentraciones de dióxido de carbono originará temperaturas más altas y cambios correspondientes en el clima.

Si las predicciones de la National Academy of Science de EUA son correctas, si la concentración global de CO_2 llega a 600 ppm (más o menos el doble del valor en 1970), la temperatura global promedio habrá aumentado en 1.5 a 4.5 °C (o 2.7 a 8.1 °F). Un calentamiento de sólo 1.5 °C produciría el clima más cálido observado en la Tierra en los últimos 6000 años; un aumento de 4.5 °C produciría temperaturas mundiales más altas que ninguna desde la era Mesozoica, la época de los dinosaurios. Algunos científicos se preocupan también de que el aumento en la temperatura puede ocasionar que se derrita una mayor proporción de hielo de los casquetes polares, elevando así el nivel del mar e inundando las ciudades costeras, y que las corrientes atmosféricas se alteren y produzcan cambios importantes en el clima y la producción agrícola.

El calentamiento global es el incremento en la temperatura más allá del causado por el "efecto de invernadero" normal. Un aumento de 1.5 °C en la temperatura global es un cambio importante que requiere un aporte de energía muy grande.

El calentamiento global podría llegar a ser un importante problema mundial. Se usan modelos computarizados para predecir los cambios futuros en la temperatura del globo, aunque es muy difícil incluir en los modelos todas las posibles influencias sobre ella. La medida preventiva más obvia es controlar las emisiones de CO_2 en todo el mundo. Sin embargo, dada nuestra dependencia de los combustibles fósiles, el regular y mantener cotroladas esas emisiones resultará muy difícil.

11.5 COMPUESTOS ORGÁNICOS

En otros tiempos los compuestos orgánicos se obtenían únicamente de las plantas, animales y combustibles fósiles. Antes de 1828, se creía por lo general que los compuestos químicos que se encuentran en la materia viva no podían producirse sino en los organismos: se pensaba que para su síntesis era necesaria una "fuerza vital". En 1828 un joven químico alemán, Friedrich Wöhler, acabó con el mito de la fuerza vital al preparar el compuesto orgánico urea, un componente principal de la orina, al calentar una solución acuosa de cianato de amonio, un compuesto obtenido de fuentes minerales.

$$NH_4NCO(ac) \xrightarrow{\text{calor}} H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2(s)$$

cianato de amonio

urea

La idea de una misteriosa fuerza vital fue declinando a medida que otros químicos comenzaron a preparar más y más compuestos orgánicos sin la ayuda de un sistema vivo. Más de 11 millones de los más de 13 millones de compuestos conocidos son orgánicos. Una pregunta natural es, ¿por qué hay tantos de estos compuestos, todos los cuales contienen átomos de carbono y de hidrógeno? Como se explicó en secciones anteriores sobre enlaces e isomería (⇐ *págs. 359 y 373*), dos razones son (1) la capacidad del carbono para enlazarse hasta miles de átomos en una sola molécula mediante enlaces C—C estables y (2) la existencia de isómeros estructurales. Ya mencionamos también (⇐ *págs. 81 y 361*) una tercera razón —la diversidad de grupos funcionales que se unen a los átomos de carbono— que ilustraremos con mayor detalle en este capítulo.

En el apéndice E se da una tabla de grupos funcionales y más información sobre la forma de nombrar compuestos orgánicos.

Algunos organismos vivos siguen siendo fuentes directas de hidrocarburos útiles. Algunas plantas producen un aceite que arde casi tan bien en un motor diesel como el gasóleo; el árbol del hule produce un látex que contiene un hidrocarburo que nos es muy familiar, el caucho. Aunque estos ejemplos son importantes, el desarrollo de la química orgánica sintética ha llevado a métodos más económicos para copiar sustancias naturales, y a muchas sustancias que no tienen contrapartes en la Naturaleza.

Todas las moléculas orgánicas pueden considerarse como derivados de hidrocarburos, y muchas se preparan de esa manera. Entre los más útiles de estos compuestos están los alcoholes, ácidos, ésteres y los polímeros que pueden obtenerse con ellos.

11.6 ALCOHOLES Y SUS PRODUCTOS DE OXIDACIÓN

Los alcoholes, tanto naturales como sintéticos, contienen uno o más grupos funcionales —OH enlazados a átomos de carbono y son una clase importante de compuestos orgánicos (⇐ *págs. 86 y 361*). En la tabla 11.5 se dan algunos ejemplos de alcoholes con importancia comercial.

TABLA 11.5 Algunos alcoholes importantes

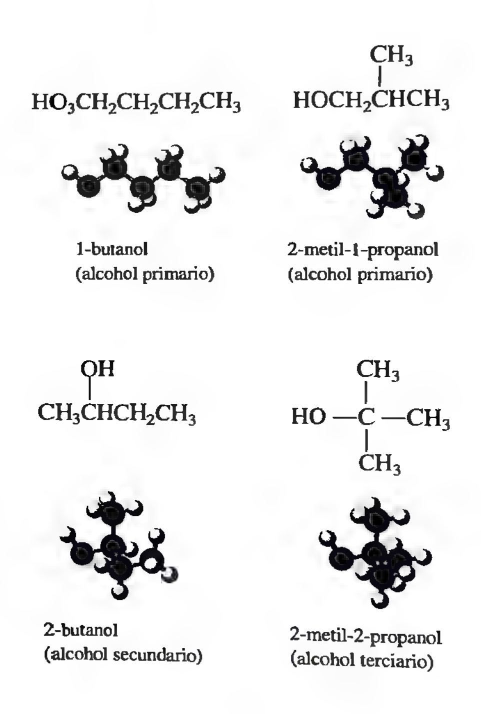
Fórmula condensada	P. eb. (°C)	Nombre sistemático	Nombre común	Uso
CH_3OH	65.0	Metanol	Alcohol metílico	Combustible, aditivo para gasolina, elaboración de formaldehído
CH_3CH_2OH	78.5	Etanol	Alcohol etílico	Bebidas, aditivo para gasolina, disolvente
$CH_3CH_2CH_2OH$	97.4	1-Propanol	Alcohol propílico	Disolvente industrial
$CH_3CH(OH)CH_3$	82.4	2-Propanol	Alcohol isopropílico	Alcohol para fricciones
$CH_2(OH)CH_2(OH)$	198	1,2-Etanodiol	Etilenglicol	Anticongelante
$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$	290	1,2,3-Propanotriol	Glicerol (glicerina)	Humectante en alimentos

Los alcoholes se clasifican según el número de átomos de carbono enlazados que lleva el grupo —C—OH como primarios (otro átomo de carbono), secundarios (otros dos átomos de carbono) y terciarios (otros tres átomos de carbono). Al escribir estructuras orgánicas generales, usamos R para representar cualquier grupo de hidrocarburo. El uso de R, R′, y R″ indica que los grupos R pueden ser diferentes.

H | R—C—OH | H	R | R′—C—OH | H	R | R′—C—OH | R″
primario	secundario	terciario

La cadena más larga de átomos de carbono se numera de tal forma que el carbono al que está unido el grupo —OH tenga el número más bajo posible. En el apéndice E se da una tabla de grupos funcionales y más información sobre la forma de nombrar compuestos orgánicos.

El etanol y el 1-propanol son alcoholes primarios, el 2-propanol es un alcohol secundario y es uno de los dos isómeros constitucionales de un alcohol con tres carbonos. En el caso de un alcohol con cuatro carbonos hay cuatro isómeros constitucionales que incluyen el 2-metil-2-propanol, comúnmente conocido como alcohol *ter*butílico y empleado como aditivo para la gasolina:



1-butanol (alcohol primario)

2-metil-1-propanol (alcohol primario)

2-butanol (alcohol secundario)

2-metil-2-propanol (alcohol terciario)

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.3 Alcoholes

Escriba la fórmula estructural condensada del 2-metil-2-butanol. ¿Se trata de un alcohol primario, secundario o terciario?

Respuesta

$$CH_3CH_2-\overset{\overset{\large CH_3}{|}}{\underset{\underset{\large OH}{|}}{C}}-CH_3$$

Éste es un alcohol terciario.

Explicación La parte de butanol del nombre nos dice que es un alcohol derivado del alcano de cuatro carbonos, butano. Las partes 2-metil y 2-butanol del nombre indican que el grupo metilo (CH_3) y el grupo OH están situados en el átomo de carbono número 2, que tiene tres átomos de carbono unidos directamente a él. Por tanto, se trata de un alcohol terciario.

Práctica de resolución de problemas 11.3

Escriba la fórmula estructural condensada del 3-metil-2-pentanol. ¿Es un alcohol primario, secundario o terciario?

La oxidación por pasos de los alcoholes primarios produce compuestos llamados aldehídos y ácidos carboxílicos. Por ejemplo, la oxidación por pasos del etanol con permanganato de potasio acuoso o dicromato de sodio acuoso produce acetaldehído, un miembro de la clase que tiene el grupo funcional **aldehído,** seguido del ácido acético, un miembro de la clase que tiene el grupo funcional **ácido carboxílico.** El hígado, con la ayuda de enzimas, forma los mismos productos, y el acetaldehído contribuye a los efectos tóxicos del alcoholismo.

La oxidación de compuestos orgánicos generalmente consiste en la adición de oxígeno o la eliminación de hidrógeno, y la reducción suele ser la eliminación de oxígeno o la adición de hidrógeno.

$$CH_3CH_2OH \xrightarrow{KMnO_4(ac)} CH_3{-}C({=}O){-}H \xrightarrow{KMnO_4(ac)} CH_3{-}C({=}O){-}OH$$

etanol (un alcohol primario) — acetaldehído — ácido acético

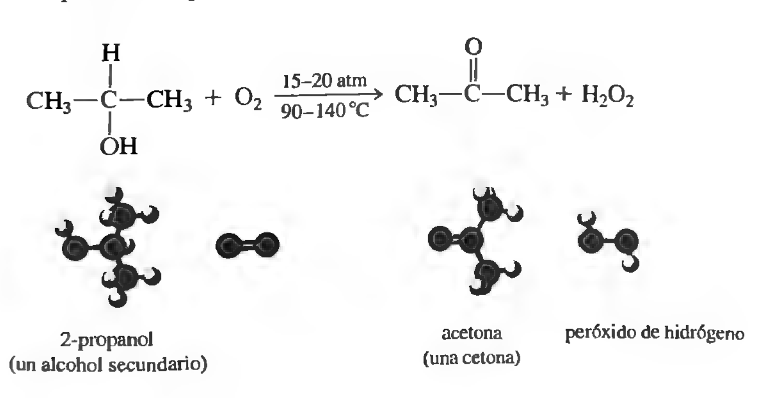
Ejercicio 11.9 Estudio de la oxidación de alcoholes primarios

Examine detenidamente las fórmulas del etanol y el acetaldehído. ¿Puede ver cómo es que éste es el producto de la oxidación de aquél? Haga lo mismo con el acetaldehído y el ácido acetico. ¿Sus explicaciones fueron iguales para ambos pares de compuestos?

Los **aldehídos** contienen en el grupo funcional $-C(=O)-H$ (o $-CHO$). Los **ácidos carboxílicos** contienen el grupo funcional $-C(=O)-OH$ (o $-COOH$, o $-CO_2H$). Los **cetonas** contienen un grupo carbonilo, $-C(=O)-$, enlazado a dos átomos de carbono.

Las **cetonas** son compuestos orgánicos que se preparan por la oxidación de alcoholes secundarios. La acetona, que es la cetona con mayor importancia comercial, se prepara por la oxidación de 2-propanol. Este método también es una fuente comercial importante de peróxido de hidrógeno.

$$CH_3{-}CH(OH){-}CH_3 + O_2 \xrightarrow[90\text{–}140\,^\circ C]{15\text{–}20\ atm} CH_3{-}C({=}O){-}CH_3 + H_2O_2$$



2-propanol (un alcohol secundario) — acetona (una cetona) — peróxido de hidrógeno

Ejemplo de resolución de problemas 11.4 Oxidación de alcoholes

Escriba las fórmulas estructurales condensadas de los alcoholes que pueden oxidarse para preparar los siguientes compuestos:

(a) $CH_3CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H$ (b) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3$ (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

Respuesta

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ (b) $CH_3CH_2\overset{OH}{\overset{|}{C}}HCH_3$ (c) $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

Explicación

(a) La oxidación del alcohol primario de cuatro carbonos, 1- butanol, produce este aldehído.

(b) Para producir esta cetona, escogemos el alcohol secundario 2-butanol, que tiene dos carbonos a la izquierda y uno a la derecha del grupo C—OH.

(c) La oxidación del alcohol primario de cinco carbonos, 1-pentanol, produce este ácido carboxílico.

Práctica de resolución de problemas 11.4

Dibuje las fórmulas estructurales de los productos esperados de la oxidación de

(a) $CH_3CH_2CH_2OH$ (b) $CH_3\underset{OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3$

Puentes de hidrógeno en alcoholes

Las propiedades físicas de los alcoholes líquidos son el resultado directo de los efectos de los puentes de hidrógeno entre las moléculas *(⇐ **pág. 427**)*. En la tabla 11.5 *(⇐ **pág. 469**)* se dan los puntos de ebullición de algunos alcoholes. Los puentes de hidrógeno en el metanol (32 g/mol) explican por qué es un líquido mientras que el propano, que tiene una mayor masa molar (44 g/mol) pero no forma puentes de hidrógeno, es un gas a la misma temperatura. El punto de ebullición del metanol es más bajo que el del agua (18 g/mol) porque el metanol sólo tiene un átomo de hidrógeno —OH disponible para formar puentes de hidrógeno; el agua tiene dos. El punto de ebullición más alto del etilenglicol puede atribuirse a la presencia de dos grupos —OH por molécula. El glicerol, con tres grupos —OH, tiene un punto de ebullición aún más alto.

puentes de hidrógeno entre moléculas de etilenglicol

Los alcoholes de la tabla 11.5 son muy solubles en agua a causa de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y el grupo —OH de las moléculas de alcohol.

Ejercicio 11.10 Solubilidad en agua de los alcoholes

¿Qué esperaría respecto a la solubilidad de un alcohol que contiene diez átomos de carbono y un grupo OH? Recuerde que los hidrocarburos como el octano no son solubles en agua.

Algunos alcoholes simples

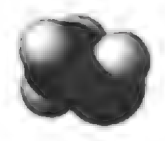
Metanol

El metanol, CH_3OH, es el más simple de todos los alcoholes y es muy tóxico. El ingerir apenas 30 mL puede causar la muerte, y cantidades menores (10 a 15 mL) causan la ceguera. Se producen más de 8000 millones de libras de metanol cada año en Estados Unidos porque tiene muchos usos. Cerca del 50% se emplea para producir formaldehído, que es un líquido que se usa para fabricar plásticos, fluido para embalsamar cadáveres, germicidas y fungicidas; el 30% se usa en la producción de otras sustancias; y el 20% restante se usa en combustibles para motores a reacción, mezclas de disolventes anticongelantes y como aditivo para la gasolina.

El metanol se prepara actualmente a partir de gas de síntesis.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \xrightarrow[300\,°C]{\text{catalizador}} CH_3OH(g)$$

Un método antiguo para producir metanol consistía en calentar una madera dura, como la de haya, nogal americano, arce o abedul en ausencia de aire. Por esta razón suele llamarse al metanol *alcohol de madera.*



metanol

Puesto que el metanol se puede preparar a partir de la hulla pasando por el gas de síntesis, es probable que su importancia siga creciendo a medida que el petróleo y el gas natural se vuelvan demasiado costosos como fuentes de energía y compuestos. Dado que el metanol es relativamente barato, su potencial como combustible y materia prima para la síntesis de otros compuestos está recibiendo más atención.

Se está considerando el metanol como sustituto de la gasolina además de usarse en la gasolina oxigenada. Como combustible para motores, el metanol arde más limpiamente que la gasolina, por lo que se reducirían los niveles de contaminantes problemáticos. Además, no se emiten hidrocarburos que no se queman, que contribuyen de forma importante a la contaminación del aire (véase la Sección 14.11).

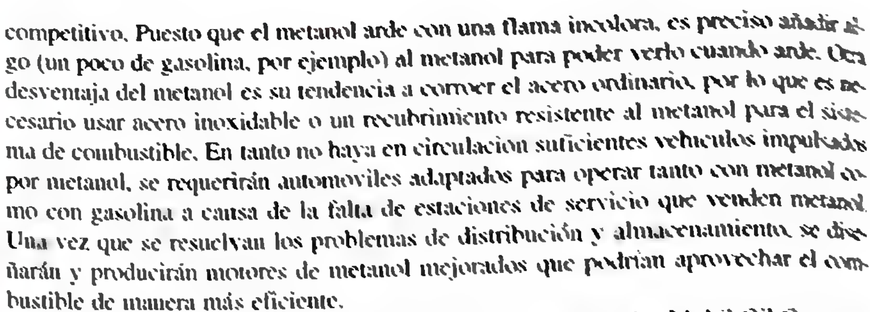
Ejercicio 11.11 Aldehídos como productos de combustión

¿Qué aldehído se forma por oxidación del metanol? Quienes critican el uso de metanol como combustible han citado la formación de este aldehído como un posible peligro importante para la salud. Averigüe qué propiedades tóxicas tiene el aldehído y comente dichas críticas.

El papel de los aldehídos en la contaminación atmosférica se trató en la sección 14.12.

La tecnología para producir vehículos impulsados por metanol ha existido desde hace muchos años, sobre todo para los autos de carreras que queman metanol por su elevado índice de octano de 107. Sin embargo, el mismo volumen de metanol sólo tiene la mitad del contenido energético de la gasolina; por ello, los tanques de combustible tienen que ser dos veces más grandes para dar la misma distancia por tanque. Esto se compensa en parte por el hecho de que la producción de metanol cuesta aproximadamente la mitad que la de la gasolina, así que el precio por kilómetro sería

Los autos de carreras en las 500 millas de Indianápolis queman metanol.


competitivo. Puesto que el metanol arde con una flama incolora, es preciso añadir algo (un poco de gasolina, por ejemplo) al metanol para poder verlo cuando arde. Otra desventaja del metanol es su tendencia a corroer el acero ordinario, por lo que es necesario usar acero inoxidable o un recubrimiento resistente al metanol para el sistema de combustible. En tanto no haya en circulación suficientes vehículos impulsados por metanol, se requerirán automoviles adaptados para operar tanto con metanol como con gasolina a causa de la falta de estaciones de servicio que vendan metanol. Una vez que se resuelvan los problemas de distribución y almacenamiento, se diseñarán y producirán motores de metanol mejorados que podrían aprovechar el combustible de manera más eficiente.

También es posible usar metanol para elaborar gasolina. La Mobil Oil Company ha desarrollado un proceso de metanol a gasolina que todavía no puede competir con los precios de la gasolina en Estados Unidos, pero sí en regiones como Nueva Zelanda en las que el precio de la gasolina es mucho más alto.

$$2\,CH_3OH \xrightarrow[\text{catalizador}]{} \underset{\text{éter metílico}}{(CH_3)_2O} + H_2O$$

$$2\,(CH_3)_2O \xrightarrow[\text{catalizador}]{} \underset{\text{etileno}}{2\,C_2H_4} + 2\,H_2O$$

$$C_2H_4 \xrightarrow[\text{catalizador}]{} \underset{\text{gasolina}}{\text{mezcla de hidrocarburos en el intervalo } C_5-C_{12}}$$

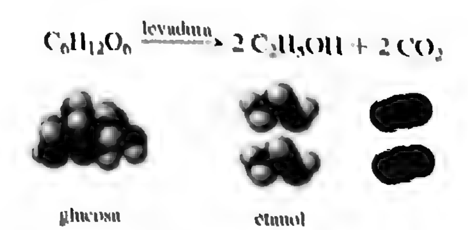
Fabricación de metanol. Planta neozelandesa que convierte gas natural en metanol, que luego reacciona en presencia de un catalizador para producir gasolina. *(Mobil Corporation)*

La planta de Nueva Zelanda produce 14,000 barriles diarios de gasolina con un índice de octano entre 92 y 94, aproximadamente una tercera parte de la gasolina que se usa en ese país.

Etanol

El etanol, también llamado *alcohol etílico* o *alcohol de grano* es el "alcohol" de las bebidas alcohólicas y se prepara para este fin por fermentación de carbohidratos (almidón, azúcares) de muy diversas fuentes vegetales. Por ejemplo, la glucosa se convierte en etanol y dióxido de carbono por la acción de la levadura en ausencia de oxígeno.

$$C_6H_{12}O_6 \xrightarrow{\text{levadura}} 2\,C_2H_5OH + 2\,CO_2$$



etanol

La fermentación se detiene cuando la concentración de alcohol alcanza un nivel tal que inhibe las células de la levadura. Las bebidas con una mayor concentración de alcohol que la que se obtiene por fermentación natural se preparan por destilación o por adición de alcohol que se ha obtenido de la destilación de otro producto de fermentación. La concentración máxima de etanol que puede obtenerse por la destilación de mezclas alcohol/agua es del 95% de etanol porque el alcohol y el agua forman una mezcla que hierve con composición constante. La designación "proof" de una bebida alcohólica es dos veces el porcentaje por volumen de etanol; el vodka 80 proof, por ejemplo, contiene 40% de etanol por volumen.

TABLA 11.6 Niveles de alcohol en la sangre y sus efectos

Porcentaje por volumen	Efecto
0.05–0.15	Falta de coordinación
0.10	Umbral común que tipifica "conducir en estado de ebriedad"
0.15–0.20	Intoxicación
0.30–0.40	Pérdida del conocimiento
0.50	Posible muerte

Aunque el etanol no es tan tóxico como el metanol, una pinta (473 mL) de etanol puro, si se ingiera rápidamente, mata a la persona. El etanol es un depresor, y en la tabla 11.6 se muestran los efectos de distintos niveles de alcohol en la sangre. El consumo rápido de dos "tragos" de 1 oz de whisky 90-proof o de dos cervezas de 12 oz (340 g) puede hacer que el nivel de alcohol en la sangre llegue al 0.05%.

En Estados Unidos el impuesto federal sobre bebidas alcohólicas es de unos 20 dólares por galón. Puesto que el costo de producir etanol es de sólo $1 por galón, el etanol destinado al uso industrial debe *desnaturalizarse* para evitar el impuesto a las bebidas. El alcohol desnaturalizado contiene pequeñas cantidades de una sustancia tóxica, como metanol o gasolina, que no se puede eliminar fácilmente empleando procesos químicos o físicos.

Al igual que el metanol, el etanol recibe cada vez más atención como combustible alternativo. Hoy en día casi todo el etanol se usa en una mezcla de 90% de gasolina y 10% de etanol (se le llamó **gasohol** cuando se introdujo en la década de 1970).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.5 Comparación del calor de combustión del etanol y del octano

Calcule el calor de combustión del etanol en kJ/mol y compare su valor con el del octano. Luego, utilizando las densidades de los líquidos, calcule la energía térmica que se libera al quemar un litro de cada combustible líquido. Las densidades del octano y del etanol son de 0.703 g/mL y 0.789 g/mL, respectivamente. El calor de formación del octano(g) es de −208 kJ/mol.

Respuesta

Etanol: $\Delta H_{comb} = -1234.78$ kJ/mol o sea -2.11×10^4 kJ/L

Octano: $\Delta H_{comb} = -5116$ kJ/mol o sea -3.15×10^4 kJ/L

Explicación Todos los motores de combustión interna queman combustibles en estado de vapor. La ecuación balanceada para la combustión del vapor de etanol es

$$C_2H_5OH(g) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(g)$$

Utilizando los calores molares estándar de formación del apéndice J y la ley de Hess (***pág. 250***) para los productos y reactivos, el calor de combustión, ΔH_{comb}, es

$$\Delta H_{comb} = 2\ [\Delta H_f^\circ\ CO_2(g)] + 3\ [\Delta H_f^\circ\ H_2O(g)] - 1\ [\Delta H_f^\circ\ C_2H_5OH(g)]$$

$$= 2(-393.509\ \text{kJ/mol}) + 3(-241.818\ \text{kJ/mol}) - (-235.10\ \text{kJ/mol})$$

$$= -1277.3\ \text{kJ/mol}$$

La reacción balanceada de la combustión del vapor de octano es

$$C_8H_{18}(g) + \frac{25}{2}\ O_2(g) \longrightarrow 8\ CO_2(g) + 9\ H_2O(g)$$

Usando la ley de Hess, el calor de combustión del octano es

$$\Delta H_{comb} = 8[\Delta H_f^\circ\ CO_2(g)] + 9[\Delta H_f^\circ\ H_2O(g)] - 1[\Delta H_f^\circ\ C_8H_{18}(\ell)]$$

$$= 8(-393.509\ \text{kJ/mol}) + 9(-241.818\ \text{kJ/mol}) - (-208\ \text{kJ/mol})$$

$$= -5116\ \text{kJ/mol}$$

Las masas molares del etanol y el octano son 46.069 y 114.23 g/mol, respectivamente. La energía térmica liberada por litro de cada uno se calcula así:

$$\text{Etanol:}\quad -1277.3\ \text{kJ/mol}\left(\frac{1\ \text{mol}}{46.069\ \text{g}}\right)\left(\frac{0.789\ \text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL}}{\text{L}}\right) = -2.19 \times 10^4\ \text{kJ/L}$$

$$\text{Octano:}\quad -5116\ \text{kJ/mol}\left(\frac{1\ \text{mol}}{114.23\ \text{g}}\right)\left(\frac{0.703\ \text{g}}{\text{mL}}\right)\left(\frac{1000\ \text{mL}}{\text{L}}\right) = -3.15 \times 10^4\ \text{kJ/L}$$

La combustión de un litro de etanol produce sólo el 67% de la energía suministrada por un litro de octano.

Práctica de resolución de problemas 11.5

Calcule el calor de combustión del metanol en kJ/mol y kJ/L utilizando calores molares estándar de formación del apéndice J. La densidad del metanol es de 0.791 g/mL.

Ejercicio 11.12

Dé el nombre químico del alcohol que (a) se usa para fricciones, (b) se usa como anticongelante, (c) se encuentra en las bebidas alcohólicas, (d) se encuentra en las grasas, (e) se oxida a formaldehído.

Ejercicio 11.13

Cierto alcohol produce al oxidarse un aldehído con tres átomos de carbono. Al continuar la oxidación, se obtiene un ácido con tres átomos de carbono. El grupo funcional del ácido está en el carbono número 1 de la cadena. ¿Qué fórmula y nombre tiene el alcohol?

Moléculas grandes que contienen grupos alcohol

El problema de desafío conceptual PC-11.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Muchos compuestos orgánicos naturales son cíclicos y se basan en hidrocarburos que consisten en anillos aromáticos (*pág. 377*) y anillos de cicloalcanos o cicloalquenos (*pág. 360*) que tienen algunos átomos en común (anillos fusionados). Los esteroides, todos los cuales tienen la estructura de cuatro anillos que se muestra en seguida, son un ejemplo de tales estructuras.

Muchos esteroides contienen grupos funcionales alcohol. Entre elllos están el colesterol, las hormonas sexuales femeninas estradiol y estrona, y el antiinflamatorio hidrocortisona.

Retrato de un científico • *Percy Lavon Julian (1899–1975)*

La lista de logros de Percy Julian podría ser la de otros que han llegado a la cúspide en sus profesiones: un doctorado en química en Viena en 1931, seguido, ya de regreso a Estados Unidos, por logros sobresalientes como investigador y profesor universitario; 18 años como director de investigación en una industria en la que marcó el camino para llevar al mercado valiosos productos obtenidos del frijol de soya; y la fundación de su propio instituto de investigación, los Julian Laboratories. Para captar la estatura de este científico, sume a este breve bosquejo docenas de publicaciones científicas, más de 100 patentes, numerosos honores académicos, y puestos de responsabilidad en muchas organizaciones cívicas y humanitarias.

No obstante, sufrió algunas decepciones respecto a su carrera de éxitos. Después de haber terminado el octavo grado, Julian tuvo que dejar su hogar en Montgomery, Alabama, para seguir sus estudios ya que un negro no podía recibir más educación pública ahí. Julian se inscribió como "sub-freshman" en la DePauw University en Indiana. En su primer día, un estudiante blanco le dio la bienvenida con un apretón de manos. Julian relató posteriormente su reacción: "Al estrechar esa mano mi vida cambió; pronto aprendí a sonreír y actuar como si creyera que a todos les simpatizaba, quisieran o no".

Julian estudió química orgánica, y basó su carrera en el estudio de los compuestos de origen vegetal, muchos de ellos con valor medicinal. La síntesis de una molécula natural compleja es una meta importante en este tipo de trabajo. Fue el primero en sintetizar la hidrocortisona, la cual ahora se puede comprar en cualquier farmacia para tratar reacciones alérgicas de la piel. Inició la producción de proteína de soya y el aislamiento de compuestos del aceite de soya a partir de los cuales se produjo la primera hormona sexual sintética (progesterona).

(Cortesía de la Chemical Heritage Foundation)

colesterol

estradiol

estrona

hidrocortisona

Ejercicio 11.14

Examine las estructuras de los hidrocarburos de anillos fusionados que se dan en esta página y la anterior e identifique los rasgos estructurales que tienen en común.

11.7 ÁCIDOS CARBOXÍLICOS Y ÉSTERES

Ácidos carboxílicos

Todos los ácidos tienen sabor agrio, pero en el laboratorio de química nunca se debe pretender averiguar el sabor de algún compuesto.

Los ácidos carboxílicos, que contienen el grupo funcional —COOH, se preparan por oxidación de aldehídos o de alcoholes primarios. Estas reacciones ocurren con facilidad; prueba de ello es el agriamiento del vino, que es la oxidación de etanol a ácido acético en presencia del oxígeno del aire.

Los ácidos carboxílicos son polares y sus moléculas forman puentes de hidrógeno unas con otras. Estos puentes hacen que los ácidos tengan puntos de ebullición relativamente altos, incluso más altos que los de alcoholes con un tamaño molecular comparable. Por ejemplo, el ácido fórmico (46 g/mol) tiene un punto de ebullición de 101 °C, mientras que el etanol (46 g/mol) tiene un punto de ebullición de sólo 78.5 °C.

Todos los ácidos carboxílicos reaccionan con bases para formar sales. Por ejemplo,

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH(ac)} + NaOH(ac) \longrightarrow \underset{\text{acetato de sodio}}{CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}—O^-Na^+(ac)} + H_2O(\ell)$$

En la Naturaleza se dan muchos ácidos carboxílicos y se han conocido desde hace siglos. Por ello, se usan nombres comunes para referirse a algunos de los ácidos carboxílicos más comunes (Tabla 11.7). Es fácil derivar los nombres sistemáticos de estos ácidos: se añade "-ico" al nombre del alcano correspondiente, y se antepone la palabra "ácido". En la tabla 11.7 se dan los nombres tanto comunes como sistemáticos.

Ejercicio 11.15 Nomenclatura de ácidos orgánicos

Dos ácidos que no aparecen en la tabla 11.7 se derivan los hidrocarburos nonano y decano. Dé sus nombres y fórmulas.

TABLA 11.7 Algunos ácidos carboxílicos simples

Estructura	Nombre común	Nombre sistemático	P. eb. (°C)
$H\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Ácido fórmico	Ácido metanoico	101
$CH_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Ácido acético	Ácido etanoico	118
$CH_3CH_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Ácido propiónico	Ácido propanoico	141
$CH_3(CH_2)_2\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Ácido butírico	Ácido butanoico	163
$CH_3(CH_2)_3\overset{\overset{O}{\|}}{C}OH$	Ácido valérico	Ácido pentanoico	187
$C_6H_5—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$	Ácido benzoico	Ácido bencenocarboxílico	250

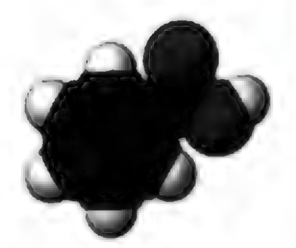
El ácido carboxílico más simple es el ácido fórmico, la sustancia que causa el ardor de una mordedura de hormiga. El nombre común del ácido proviene de la palabra latina *formica* (hormiga). El ácido acético confiere su sabor agrio al vinagre, y el nombre proviene del vocablo latino para esta sustancia, *acetum*. El ácido butírico hace que la mantequilla rancia tenga un olor desagradable, y el nombre proviene de la palabra latina para la mantequilla, *butyrum*. Los nombres de los ácidos caproico (C_6), caprílico (C_8) y cáprico (C_{10}) provienen de la palabra latina para cabra, *caper*, porque son los ácidos que confieren a las cabras su olor característico. Casi todos los ácidos carboxílicos simples tienen olores desagradables.

El ácido acético, que está presente en una concentración cercana al 5% en el vinagre, se produce en grandes cantidades (número 33 en la lista de los compuestos más producidos) para fabricar acetato de celulosa, un polímero que sirve para hacer una base de película fotográfica, fibras sintéticas, plásticos y otros productos (⇐ *pág. 397*).

Vinagre. El vinagre comercial tiene 5% de ácido acético. *(C.D. Winters)*

ácido fórmico

ácido acético



ácido benzoico

Otros tres ácidos carboxílicos que se producen en grandes cantidades tienen dos grupos ácido y se denominan ácidos dicarboxílicos:

$$HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-(CH_2)_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

ácido adípico

$$HO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

ácido tereftálico

$$C_6H_4\left(\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH\right)_2$$

ácido ftálico

Estos tres ácidos tienen importancia comercial porque se usan en la fabricación de polímeros (Sección 11.6). Otros ácidos carboxílicos cuyos nombres también conozca porque se dan en la Naturaleza se enumeran en la tabla 11.8.

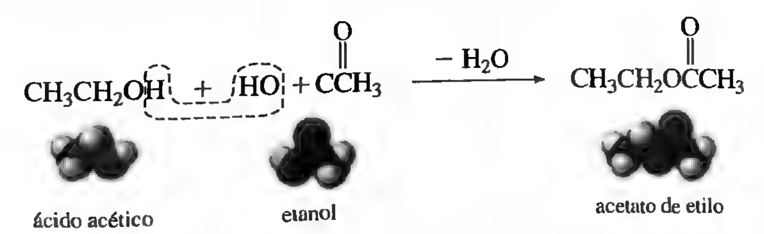
Fuentes de algunos ácidos carboxílicos naturales. *(C.D. Winters)*

Los ésteres contienen el grupo funcional $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OR$ (que también se representa como $-CO_2R$ o $-COOR$).

Ésteres

Los ácidos carboxílicos reaccionan con los alcoholes en presencia de ácidos fuertes (como ácido sulfúrico) para producir **ésteres,** que contienen el grupo funcional —COOR. En un éster, el —OH del ácido carboxílico es sustituido por el grupo —OR del alcohol. Por ejemplo, cuando se mezcla etanol con ácido acético en presencia de ácido sulfúrico, se forma un éster llamado acetato de etilo.

$$CH_3CH_2OH + HO\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3 \xrightarrow{-\,H_2O} CH_3CH_2O\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}CH_3$$



ácido acético — etanol — acetato de etilo

El acetato de etilo es un disolvente común para lacas y plásticos y a menudo se usa para quitar el barniz de uñas.

TABLA 11.B Ácidos carboxílicos naturales

Nombre	Estructura	Fuente natural
Ácido cítrico	$HOOC{-}CH_2{-}C(OH)(COOH){-}CH_2{-}COOH$	Cítricos
Ácido láctico	$CH_3{-}CH(OH){-}COOH$	Leche agria
Ácido málico	$HOOC{-}CH_2{-}CH(OH){-}COOH$	Manzanas
Ácido oleico	$CH_3(CH_2)_7{-}CH{=}CH{-}(CH_2)_7{-}COOH$	Aceites vegetales
Ácido oxálico	$HOOC{-}COOH$	Ruibarbo, espinacas, col, tomates
Ácido esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}{-}COOH$	Grasas animales
Ácido tartárico	$HOOC{-}CH(OH){-}CH(OH){-}COOH$	Jugo de uva, vino

Se puede usar gas de síntesis para hacer metanol, el cual puede reaccionar después con ácido acético para formar acetato de metilo.

$$CH_3OH + HO{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3 \xrightarrow{-\,H_2O} CH_3O\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}CH_3$$

metanol ácido acético acetato de metilo

Cuando el acetato de metilo reacciona con monóxido de carbono (del gas de síntesis), se forma anhídrido acético. Este compuesto es un ejemplo de la clase de los anhídridos de ácido.

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_3 + CO \longrightarrow CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3$$

acetato de metilo anhídrido acético

Un mol de un anhídrido de ácido reacciona con un mol de agua para formar dos moles de ácido.

$$CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}CH_3 + H_2O \longrightarrow 2\ CH_3{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH$$

anhídrido acético ácido acético

TABLA 11.9 Algunos ácidos, alcoholes y sus ésteres

Ácido	Alcohol	Éster	Aroma del éster
CH_3COOH Ácido acético	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ 3-metil-1-butanol	$CH_3C(=O)OCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ acetato de 3-metilbutilo	Plátano
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$ Ácido pentanoico	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$ 3-metil-1-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$ pentanoato de 3 metilbutilo	Manzana
$CH_3CH_2CH_2COOH$ Ácido butanoico	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$ 1-butanol	$CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH_2CH_2CH_3$ butanoato de butilo	Piña
$CH_3CH_2CH_2COOH$ Ácido butanoico	C_6H_5—CH_2OH alcohol bencílico	$CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_2$—C_6H_5 butanoato de bencilo	Rosa

Si la mitad del ácido acético que se forma se recicla para reaccionar con más metanol, se puede efectuar una conversión continua de hulla en ácido acético, que es muy útil. En 1983 la Eastman Company construyó una planta en Kingsport, Tennessee, que convierte 900 ton de hulla en ácido acético cada día.

A diferencia de los ácidos de los que se derivan, los ésteres a menudo tienen olores agradables (Tabla 11.9). Los olores y sabores característicos de muchas flores y frutos se deben a la presencia de ésteres naturales. Por ejemplo, el olor y sabor de los plátanos se deben primordialmente al éster acetato de 3-metilbutilo (también llamado acetato isoamílico). Aunque el olor y sabor de una fruta o flor podría deberse a un solo compuesto, generalmente se debe a una mezcla compleja en la que predomina un solo éster.

Algunas frutas que contienen ésteres. *(C.D. Winters)*

Los fabricantes de alimentos y bebidas a menudo usan mezclas de ésteres como aditivos para alimentos. La etiqueta de ingredientes de un extracto imitación de plátano dice "agua, alcohol 40%, acetato isoamílico y otros ésteres, aceite de naranja y otros aceites esenciales, y FD&C Yellow #5". Con excepción del agua, todos estos son compuestos orgánicos. Los aceites esenciales de naranja y otros que se mencionan también son ésteres.

Como clase, los ésteres no son muy reactivos. Su reacción más importante es la escisión del grupo funcional éster con una molécula de agua (**hidrólisis**) en presencia de una base para dar los constituyentes del éster: el alcohol y una sal del ácido a partir del cual se formó el éster.

$$\underset{\text{éster}}{RC(=O){-}O{-}R'} + NaOH \longrightarrow \underset{\text{sal carboxilato}}{RC(=O){-}O^-Na^+(ac)} + \underset{\text{alcohol}}{R'OH}$$

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3C(=O){-}O{-}CH_2CH_3} + NaOH(ac) \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{acetato de sodio}}{CH_3C(=O){-}O^-Na^+(ac)} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH}$$

ácido esteárico

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.6 Ácidos carboxílicos y ésteres

Escriba la ecuación para la formación de acetato de butilo.

Respuesta

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{1-butanol}}{CH_3CH_2CH_2CH_2OH} \xrightarrow[\text{sulfúrico}]{\text{ácido}} \underset{\text{acetato de butilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}OCH_2CH_2CH_2CH_3}$$

Explicación El nombre del éster indica qué alcohol y qué ácido se necesitan para formar el éster. La primera parte (butilo) identifica el alcohol, 1-butanol, y la última parte (acetato) identifica el ácido, ácido acético. El 1-butanol y el ácido acético reaccionan en presencia de ácido sulfúrico como catalizador para dar acetato de butilo.

Práctica de resolución de problemas 11.6

Dibuje la fórmula estructural del éster que se forma por la reacción de (a) ácido acético y metanol, y (b) ácido propiónico en exceso y etilenglicol. Encierre en un círculo el enlace éster en cada una de sus respuestas.

Las sustancias comúnmente conocidas como grasas y aceites son triésteres del trialcohol glicerol y ácidos carboxílicos de cadena larga llamados ácidos grasos *(← pág. 110).* Otro nombre para estos triésteres es el de triglicéridos.

$$\begin{array}{l} CH_2\text{—}O\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}R \\ | \\ CH\text{—}O\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}R' \\ | \\ CH_2\text{—}O\text{—}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}\text{—}R'' \end{array}$$

un triglicérido

Los tres grupos R de un triglicérido pueden ser iguales ($R = R' = R''$) o diferentes ($R \neq R' \neq R''$). Si todos los ácidos grasos son saturados (por ejemplo, ácido esteárico), el triglicérido siempre es un sólido, y se le llama grasa. Cuando los ácidos grasos son insaturados (por ejemplo, ácido oleico), el triglicérido es un líquido, un aceite. En la tabla 11.10 se dan algunos de los ácidos grasos que se encuentran en algunas grasas y aceites comunes.

ácido oleico

Los ácidos grasos como el ácido oleico, que sólo contienen un doble enlace, se clasifican como **ácidos monoinsaturados,** mientras que los ácidos grasos que tienen múltiples dobles enlaces alternantes se llaman **ácidos poliinsaturados.** Las dietas que contienen cantidades moderadas de grasas y aceites que contienen ácidos grasos mono- y poliinsaturados se consideran mejores para la salud que las dietas que sólo contienen grasas saturadas. A pesar de ello, existe una demanda de grasas sólidas o semisólidas por su textura y porque pueden untarse. Las grasas animales a menudo tienen sabores indeseables, por lo que los aceites vegetales, que tienen poco o ningún sabor, a menudo se convierten en grasas sólidas añadiendo hidrógeno a uno o más de los dobles enlaces de las moléculas. El proceso, llamado **hidrogenación,** es la reacción del hidrógeno elemental con el triglicérido líquido en presencia de un catalizador.

TABLA 11.10 Ácidos grasos comunes en grasas y aceites

Ácidos saturados (todos sólidos a temperatura ambiente)		Fuente
Láurico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	Aceite de coco
Mirístico	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	Aceite de nuez moscada
Palmítico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	Grasas animales y vegetales
Esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	Grasas animales y vegetales
Ácidos insaturados (todos líquidos a temperatura ambiente)		
Oleico	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Grasas animales y vegetales
Linoleico*	$CH_3(CH_2)_4CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Aceite de linaza, aceite de algodón
Linolénico	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$	Aceite de linaza

*Ácido graso indispensable que debe incluirse en la dieta humana.

$$\begin{array}{l} H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3 \\ HC{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3 \\ H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CH_3 \end{array} \xrightarrow[200\,^{\circ}C]{H_2,\ Ni} \begin{array}{l} H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH_2CH_2(CH_2)_7CH_3 \\ HC{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH_2CH_2(CH_2)_7CH_3 \\ H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_7CH_2CH_2(CH_2)_7CH_3 \end{array}$$

Al igual que otros ésteres, los triglicéridos se hidrolizan con una base acuosa en un proceso llamado **saponificación** para producir glicerol y las sales de los ácidos grasos que estaban originalmente en el triglicérido. Estas sales se conocen comúnmente como jabones. (Los jabones se tratan en la sección 16.12.)

$$\begin{array}{l} H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_{16}CH_3 \\ HC{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_{16}CH_3 \\ H_2C{-}O{-}C({=}O){-}(CH_2)_{16}CH_3 \end{array} + 3\ NaOH \xrightarrow{\Delta} \begin{array}{l} H_2C{-}OH \\ HC{-}OH \\ H_2C{-}OH \end{array} + 3\ Na^+ \quad {}^-O{-}C({=}O){-}(CH_2)_{16}CH_3$$

triestearato de glicerol, una grasa — glicerol — estearato de sodio, un jabón

Reacciones de hidrólisis similares, mediadas por enzimas (Sección 12.9), ocurren durante la digestión de las grasas y aceites.

Ejercicio 11.16 Estructuras de triglicéridos

Dibuje la fórmula estructural del triglicérido que se forma cuando el glicerol reacciona con ácido oleico. Encierre en un círculo los enlaces éster de esta molécula de triéster.

11.8 POLÍMEROS ORGÁNICOS SINTÉTICOS

Aunque las moléculas orgánicas simples son muy importantes, existe una clase igualmente importante de moléculas gigantes que se forman a partir de esas moléculas simples. Estas moléculas gigantes, llamadas **polímeros** (*poli*, muchas; *mer*, parte), se dan en la Naturaleza y los químicos también han aprendido a prepararlas por síntesis. La Naturaleza crea muchos polímeros distintos, que incluyen la celulosa de las plantas y las proteínas de las plantas y animales. A pesar de esto, son los polímeros sintéticos, elaborados en su mayor parte con moléculas derivadas del petróleo, los que han tenido la influencia más grande sobre la calidad de la vida humana en los últimos 100 años. Es imposible pasar un día sin usar una docena o más de polímeros orgánicos sintéticos. Hoy en día, una buena parte de nuestra ropa se confecciona con polímeros sintéticos; la comida se empaca en polímeros, y los aparatos domésticos y automóviles contienen varios componentes hechos con polímeros. Es posible que usted o un familiar suyo esté vivo gracias a la aplicación médica de polímeros.

Los polímeros son tan importantes que aproximadamente el 80% de la industria química orgánica se dedica a la producción de polímeros sintéticos, y cerca de la mitad de los 50 compuestos de mayor producción en Estados Unidos se emplean en la elaboración de polímeros de un tipo u otro.

La producción anual promedio de polímeros sintéticos en Estados Unidos excede los 200 lb por persona.

Muchos polímeros orgánicos sintéticos son plásticos (Figura 11.10). Hay dos categorías amplias de plásticos. Un tipo se ablanda y fluye cuando se le calienta; al enfriarse, se endurece otra vez. Los materiales que sufren tales cambios reversibles al calentarse y enfriarse se denominan **termoplásticos;** el polietileno (botellas de leche), el poliestireno (gafas baratas y juguetes) y los policarbonatos (discos compactos) son termoplásticos. El otro tipo de plástico se denomina **plástico termofijo.** Cuando se calienta inicialmente, un plástico termofijo fluye igual que un termoplástico, pero cuando se le calienta más forma una estructura rígida que ya no se funde. Algunos mostradores de cocina, bolas de boliche y cascos de fútbol americano son ejemplos de artículos hechos con plásticos termofijos.

Algunos de los polímeros más útiles han sido resultado de copiar polímeros naturales. El caucho sintético, que se usa en casi todos los neumáticos para automóvil, es una copia de la molécula del caucho natural. No obstante, también hay muchos polímeros sintéticos útiles que no tienen análogos naturales. Estos incluyen el poliestireno, el nylon y el dacrón.

Figura 11.10 Diversos artículos de plástico. *(C.D. Winters)*

Una macromolécula es tiene un peso molecular muy alto.

Tanto los polímeros sintéticos como los naturales se producen uniendo químicamente muchas moléculas, llamadas **monómeros,** para formar una molécula gigante o **macromolécula.** Los polímeros resultantes tienen masas molares que van desde miles hasta millones. En la Naturaleza, la polimerización suele estar bajo el control de enzimas, y las reacciones ocurren rápidamente a bajas temperaturas. La fabricación de polímeros sintéticos a menudo requiere temperaturas y presiones elevadas y las reacciones a veces tardan mucho. Los polímeros tanto sintéticos como naturales se pueden clasificar como **polímeros de adición,** que se hacen uniendo directamente unidades de monómero, o **polímeros de condensación,** que se hacen combinando unidades de monómero de modo que se elimina una molécula pequeña, por lo general agua.

Polímeros de adición

Los monómeros de los polímeros de adición normalmente contienen uno o más dobles enlaces. El monómero más sencillo de este grupo es el etileno, $CH_2 = CH_2$, y su polímero es el *polietileno*. Cuando el etileno se calienta a 100-200 °C a una presión de 1000 a 3000 atm en presencia de un catalizador, se pueden formar polímeros con masas molares de hasta varios millones. Una reacción de polimerización del etileno suele comenzar con la ruptura de uno de los enlaces del doble enlace carbono-carbono, de modo que cada átomo de carbono tiene un electrón no apareado. Semejante estructura electrónica hace que la molécula sea muy reactiva. Este paso, la **iniciación** de la polimerización, se puede lograr con sustancias como los peróxidos orgánicos que son inestables y fácilmente se rompen para dar radicales libres (*pág. 369*), los cuales tienen electrones no apareados. Los radicales libres reaccionan fácilmente con moléculas que tienen dobles enlaces carbono-carbono para producir nuevos radicales libres.

Un peróxido orgánico RO—OR, produce radicales libres RO·, cada uno de los cuales tiene un electrón no apareado.

$$H_2C{=}CH_2 \xrightarrow[\cdot OR]{\text{radical libre}} \cdot CH_2{-}CH_2{-}OR$$

Luego comienza el crecimiento de la cadena de polietileno, a medida que el electrón no apareado se enlaza con un electrón de doble enlace de otra molécula de etileno. Esto deja un electrón no apareado que puede enlazarse con otra molécula más de etileno, y el proceso continúa hasta formar una enorme molécula de polímero:

$$\cdot CH_2{-}CH_2\cdot + \cdot CH_2{-}CH_2{-}OR \longrightarrow \cdot CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_2{-}OR \xrightarrow{n\,CH_2 = CH_2} \left(-CH_2{-}CH_2-\right)_n$$

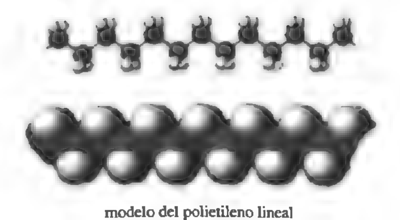
polietileno
n varía entre 1000 y 50,000

Tarde o temprano, todas las moléculas de monómero reaccionan y cesa la producción de la cadena polimérica. El monómero hidrocarburo insaturado, etileno, se convierte en un polímero hidrocarburo saturado, el polietileno.

Ejercicio 11.17 Qué hay en los extremos de las cadenas poliméricas?

¿Qué cree que esté unido a los extremos de las cadenas de polímero una vez que todas las moléculas de etileno se han polimerizado para formar polietileno?

Los polietilenos que se forman a diferentes presiones y en diferentes condiciones de catálisis tienen diferente estructura molecular y por tanto diferentes propiedades físicas. Por ejemplo, si se usa óxido de cromo como catalizador se produce casi exclusivamente el polietileno lineal que se muestra en seguida: un polímero sin ramas en la cadena de carbonos. La estructura de zigzag representa la forma de la cadena con mayor exactitud que una línea recta, a causa de la disposición tetraédrica de los enlaces alrededor de cada átomo de carbono de la cadena de polietileno saturada.



modelo del polietileno lineal

porción de una molécula de polietileno

o

cada esquina representa un grupo CH_2

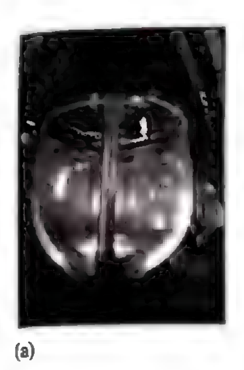
Cuando el etileno se calienta a 230 °C a una presión de 200 atm sin el catalizador de óxido de cromo, los radicales libres atacan la cadena en posiciones aleatorias, causando una ramificación irregular [Figura 11.11(a)]. Otras condiciones pueden dar origen a un polietileno con enlaces cruzados, en los que ramas cortas conectan entre sí a cadenas largas.

El polietileno es el polímero más ampliamente utilizado en el mundo (Figura 11.12). Las largas cadenas lineales del polietileno pueden empacarse de forma apretada y dar un material con densidad elevada (0.97 g/mL) y alta masa molar que se conoce como polietileno de alta densidad (HDPE, por sus siglas en inglés). Este material es duro, tenaz y rígido. Una botella de plástico para líquidos es una aplicación típica del HDPE.

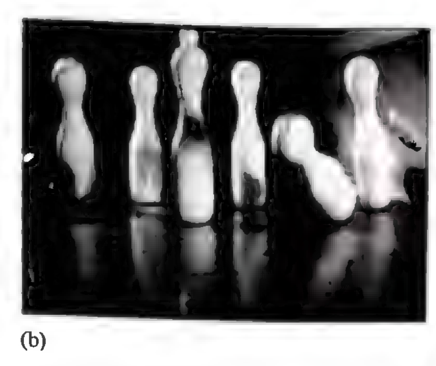
Las cadenas ramificadas de polietileno no pueden juntarse mucho, por lo que el material resultante tiene una densidad más baja (0.92 g/mL) y se denomina polietileno de baja densidad (LDPE, por sus siglas en inglés). Este material es blando y flexible. Las bolsas para emparedados se hacen con LDPE. Si las cadenas lineales de polietileno se tratan de manera que cadenas cortas de grupos —CH_2— conecten cadenas adyacentes, figura 11.11(b), el resultado es polietileno con enlaces cruzados (CLPE, *cross-linked polyethylene*), un material muy resistente.

Las tapas de plástico de las botellas de gaseosa se hacen con CLPE.

Figura 11.11 **Modelos de polietileno (a) ramificado y (b) con enlaces cruzados.**



(a)



(b)

(c)

Figura 11.12 Polietileno. (a) Producción de polietileno. (b), (c) La amplia gama de propiedades de los distintos tipos estructurales del polietileno permite que tenga aplicaciones muy diversas. *(a. Christopher Springmann/Stock Market. b y c, The World of Chemistry (Program 22), "The Age of Polymers.")*

Se preparan otras muchas clases de polímeros de adición a partir de monómeros en los que uno o más de los átomos de hidrógeno del etileno han sido sustituidos por átomos de halógeno o diversos grupos orgánicos, que representamos con X en la siguiente reacción.

$$n\ \mathrm{H_2C{=}CHX} \longrightarrow \left(\begin{array}{cc} \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ | & | \\ -\mathrm{C}- & \mathrm{C}- \\ | & | \\ \mathrm{H} & X \end{array} \right)_n$$

Generalmente, n varía entre 500 y 50,000 y esto da moléculas con masa molar de 10,000 a varios millones. Las moléculas de una muestra de polímero dada tienen diferente longitud y por tanto no tienen todas la misma masa molar. Por ello, sólo puede determinarse la masa molar promedio.

El estireno ocupa el vigésimo lugar en la lista de las 50 sustancias químicas de mayor producción, principalmente por su uso en la fabricación de poliestireno.

En la tabla 11.11 de la pág. 488 se da información sobre algunos de estos polímeros. Observe cómo muchos de los monómeros tienen nombres comunes. Por ejemplo, el monómero para hacer poliestireno es el estireno. En el polímero, n suele ser cercano a 5700.

$$n\ \mathrm{H_2C{=}CH(C_6H_5)} \longrightarrow \left(\begin{array}{cc} \mathrm{H} & \mathrm{H} \\ | & | \\ -\mathrm{C}- & \mathrm{C}- \\ | & | \\ \mathrm{H} & \mathrm{C_6H_5} \end{array} \right)_n$$

estireno poliestireno

El poliestireno es un sólido transparente, duro e incoloro a temperatura ambiente. Es termoplástico y puede moldearse fácilmente a 250 °C. En Estados Unidos se producen anualmente más de 5000 millones de libras de poliestireno para envases de alimentos, juguetes, componentes eléctricos y muchos otros artículos. La variación de propiedades que exhiben los productos de poliestireno es típica de los polímeros sintéticos. Por ejemplo, un vaso transparente de poliestireno que es quebradizo y se rompe en fragmentos filosos como el vidrio, es muy diferente de un vaso de poliestireno expandido para el café que es blando y flexible (Figura 11.13).

Un uso importante del poliestireno es en la producción de espuma de poliestireno (Styrofoam) por "moldeo de expansión". En este proceso, pequeños granos de poliestireno se colocan en un molde y se calientan con vapor de agua o con aire caliente. Los granos, con un diámetro de 0.25 a 1.5 mm, contienen entre 4 y 7% por peso de un líquido volátil como el pentano. El vapor de agua hace que el líquido volátil se evapore y hace que los granos se expandan, al hacerlo las partículas forman una espuma que adopta la forma de la cavidad del molde. La espuma de poliestireno se usa para empacar carne, en vasos para café y en muchos tipos de material de empaque.

Figura 11.13 Poliestireno. El vaso de poliestireno expandido para café (izquierda) es suave. El vaso de poliestireno transparente (derecha) es quebradizo. *(C.D. Winters)*

Las numerosas variaciones en los sustituyentes (longitud, ramificación y enlaces cruzados) hacen posible obtener una gran variedad de propiedades para cada tipo de polímero de adición. Los químicos e ingenieros químicos pueden afinar las propiedades del polímero hasta obtener las que desean mediante una selección apropiada de monómero y condiciones de reacción, y esto explica el amplio y creciente uso de polímeros.

TABLA 11.11 Derivados del etileno que se polimerizan por adición

Fórmula	Nombre común del monómero	Nombre del polímero (nombres comerciales)	Usos	Producción del polímero en EUA (ton/año)
$H_2C=CH_2$	Etileno	Polietileno (Polythene)	Botellas para exprimir, bolsas, películas, juguetes y objetos moldeados, aislantes eléctricos	8 millones
$H_2C=CH(CH_3)$	Propileno	Polipropileno (Vectra, Herculon)	Botellas, películas, alfombras para interiores y exteriores	2.7 millones
$H_2C=CH(Cl)$	Cloruro de vinilo	Poli(cloruro de vinilo) (PVC)	Recubrimientos de pisos, impermeables, tuberías	3.5 millones
$H_2C=CH(CN)$	Acrilonitrilo	Poliacrilonitrilo (Orlón, Acrilán)	Alfombras, telas	1 millón
$H_2C=CH(C_6H_5)$	Estireno	Poliestireno (Styrene Styrofoam, Styron)	Enfriadores de alimentos y bebidas, aislantes para construcción	2 millones
$H_2C=CH(O-C(=O)-CH_3)$	Acetato de vinilo	Poli(acetato de vinilo) (PVA)	Pintura de látex, adhesivos, recubrimientos textiles	500,000
$H_2C=C(CH_3)(C(=O)-O-CH_3)$	Metil metacrilato	Poli (metacrilato de metilo) (Plexiglas, Lucite)	Objetos transparentes de alta calidad, pinturas de látex, lentes de contacto	450,000
$F_2C=CF_2$	Tetrafluoroetileno	Politetrafluoroetileno (Teflón)	Empaques, aislantes, cojinetes, recubrimiento de sartenes	7000

PRÁCTICA QUÍMICA

Preparación de la "pasta mágica"

Un pegamento blanco como el que usan los escolares, como el resistol, contiene poli(acetato de vinilo), agua y otros ingredientes. Se puede preparar una "pasta mágica" similar al Silly Putty al mezclar 1/2 taza de pegamento con 1/2 taza de agua y 1/2 taza de almidón líquido, después se agita la mezcla. Amásela con las manos hasta que tenga consistencia como de plastilina. Haga una esfera y déjela reposar sobre una superficie plana. ¿Qué observa? Haga otra esfera y déjela caer sobre una superficie dura. ¿Rebota? La pasta mágica puede guardarse en una bolsa de plástico sellada durante varias semanas. Aunque la pasta no se pega fácilmente a la ropa, a las paredes, escritorios o alfombras, sí deja una marca de agua en los muebles de madera, así que tenga cuidado dónde la pone. Después de una semana se forma moho sobre la pasta, pero la adición de unas cuantas gotas de Lysol a la pasta retardará la formación de moho.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.7 Polímeros de adición

Dibuje la fórmula estructural y la unidad repetida de cada uno de los polímeros de adición siguientes: (a) polipropileno, (b) poli(acetato de vinilo), (c) poli(alcohol vinílico).

Respuesta

(a) $$\left(\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & CH_3 \end{array}\right)_n$$

(b) $$\left(\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & O \\ & | \\ & O{=}C \\ & | \\ & CH_3 \end{array}\right)_n$$

(c) $$\left(\begin{array}{cc} H & H \\ | & | \\ -C- & C- \\ | & | \\ H & OH \end{array}\right)_n$$

Explicación Los nombres indican que los monómeros de estos polímeros son propileno ($CH_2{=}CHCH_3$), acetato de vinilo ($CH_2{=}CHOOCCH_3$) y alcohol vinílico ($CH_2{=}CHOH$). Por tanto, las unidades repetidas de los polímeros de adición tienen las mismas estructuras, pero sin los dobles enlaces.

Práctica de resolución de problemas 11.7

Dibuje las fórmulas estructurales de los monómeros empleados para preparar los siguientes polímeros de adición: (a) polietileno; (b) poli(cloruro de vinilo); (c) poliestireno.

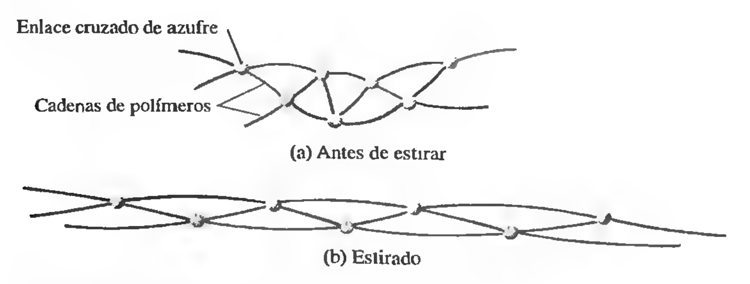
Cauchos naturales y sintéticos

El caucho natural, un producto del árbol *Hevea brasiliensis*, es un hidrocarburo con la fórmula empírica C_5H_8. Cuando el caucho se descompone en ausencia de oxígeno, se obtiene el monómero 2-metil-1,3-butadieno (isopreno):

2-metil-1,3-butadieno (isopreno)

El caucho natural se extrae como *látex* (una emulsión de partículas de caucho en agua) que mana de los árboles del caucho cuando se les hacen incisiones. La precipitación de las partículas de caucho produce una masa gomosa que no sólo es elástica y repelente al agua, sino también muy pegajosa, sobre todo si se calienta. En 1839, después de trabajar cinco años con caucho natural, Charles Goodyear descubrió que si calentaba goma de caucho con azufre obtenía un material que ya no era pegajoso pero seguía siendo elástico, repelente al agua, y resistente.

El caucho vulcanizado, como ahora se conoce el tipo de caucho que descubrió Goodyear, contiene cadenas cortas de átomos de azufre que enlazan las cadenas poliméricas del caucho natural y reducen su insaturación. Las cadenas de azufre ayudan a alinear las cadenas de polímero, con lo que el material no sufre un cambio permanente cuando se le estira, sino que recupera su forma y tamaño original cuando se retira la tensión. Las sustancias que se comportan de esta manera se llaman elastómeros.



(a) Antes de estirar

(b) Estirado

El comportamiento del caucho natural (poliisopreno) se debe a la geometría molecular específica dentro de la cadena polimérica. Podemos escribir la fórmula del poliisopreno con los grupos CH_2 en lados opuestos del doble enlace (el acomodo *trans*):

poli-*trans*-isopreno (los grupos $—CH_2—CH_2—$ están *trans*)

o con los grupos CH_2 del mismo lado del doble enlace en un acomodo *cis* (← *pág. 373*):

$$-CH_2(CH_3)C{=}CH{-}CH_2{-}\left[CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}C(CH_3){=}CH{-}CH_2\right]_n$$

poli-*cis*-isopreno (los grupos $—CH_2—CH_2—$ están *cis*)

El caucho natural es poli-*cis*-isopreno. Sin embargo, el material *trans* también ocurre en la Naturaleza en las hojas y corteza de un árbol de las sapotáceas que se conoce como *gutapercha*. Es quebradiza y dura y se usa en el recubrimiento de las pelotas de golf y en aislantes eléctricos.

En 1955 los químicos de las compañías Goodyear y Firestone descubrieron casi al mismo tiempo cómo preparar el poli-*cis*-isopreno sintético. Este material es estructuralmente idéntico al caucho natural. Hoy en día se sintetiza el poli-*cis*-isopreno de forma económica y conveniente y se usa casi tan bien como el caucho natural (aún cuesta más) cuando éste escasea. Estados Unidos produce más de 2.4 millones de toneladas de caucho sintético cada año.

Defensas de caucho. Las defensas de los automóviles modernos se hacen con polímeros de caucho sintético. *(C D. Winters)*

Muchos polímeros de adición con importancia comercial son **copolímeros,** polímeros que se obtienen polimerizando una mezcla de dos o más monómeros distintos. Un copolímero de estireno con butadieno es el caucho sintético más importante que se produce en Estados Unidos, donde se usan más de 1.4 millones de toneladas de caucho de estireno-butadieno (SBR) para fabricar neumáticos. Se emplea una relación molar 3:1 de butadieno a estireno para hacer SBR.

$$3n\ H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + n\ H_2C{=}CH(C_6H_5) \xrightarrow[\text{por adición}]{\text{polimerización}}$$

1,3-butadieno — estireno

$$\left[CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH(C_6H_5){-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2\right]_n$$

caucho de estireno-butadieno (SBR)

Otros copolímeros importantes se elaboran polimerizando mezclas de etileno y propileno, o acrilonitrilo, butadieno y estireno (también llamado ABS). El plástico Saran para envolver es un ejemplo de copolímero de cloruro de vinilo con 1,1-dicloroetileno.

Los polímeros ABS se usan para fabricar defensas de automóvil y estuches de computadoras portátiles.

Polímeros de condensación

Una reacción química en la que dos moléculas se combinan para formar una más grande y simultáneamente eliminan una molécula pequeña (como agua) se denomina **reacción de condensación.** Las reacciones de los alcoholes con los ácidos carboxílicos para dar ésteres (⇐ *pág. 479*) son ejemplos de condensación. Este importante tipo de reacción química no depende de la presencia de un doble enlace en las moléculas que reaccionan. Más bien, requieren la presencia de dos tipos distintos de gru-

pos funcionales en dos moléculas distintas. Si cada molécula que reacciona tiene dos grupos funcionales, y ambos pueden reaccionar, las reacciones de condensación pueden producir polímeros de cadena larga.

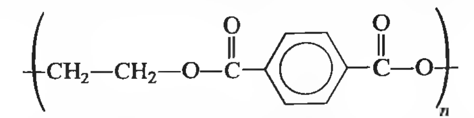
Una molécula que tiene dos grupos ácido carboxílico, como el ácido tereftálico, y otra que tiene dos grupos alcohol, como el etilenglicol, pueden reaccionar entre sí por los dos extremos.

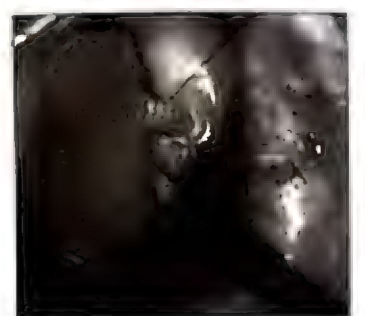
$$2\ HO{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + 2\ HO{-}CH_2{-}CH_2{-}OH \longrightarrow$$

ácido tereftálico — etilenglicol

$$HO{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}O{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}C_6H_4{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}O{-}CH_2{-}CH_2{-}OH + 2\ H_2O$$

Si n moléculas de ácido y de alcohol reaccionan de esta manera, el proceso continuará hasta formarse una molécula de polímero grande conocida como **poliéster.**





Usos del Dacrón en medicina. Aquí se usó un parche de Dacrón para cerrar un defecto del septum atrial en un paciente con problema cardiaco. *(Cortesía de los doctores James L. Monro y Gerald Shore y the Wolfe Medical Publications, London, England.)*

En Estados Unidos se producen cada año más de 2 millones de toneladas de poli(tereftalato de etileno), llamado comúnmente PET, para usarse en la fabricación de botellas para bebidas, ropa, cuerdas para neumáticos, película fotográfica y para grabación magnética, envolturas de alimentos, recubrimientos de hornos de microondas y convencionales, y muebles. Hay muchos nombres comerciales asociados a las diversas aplicaciones. Las fibras textiles de poliéster se venden con nombres como Dacrón y Terylene. Películas del mismo poliéster, con un recubrimiento magnético, se usan para fabricar cintas de audio y video. Esta película, Mylar, tiene una resistencia inusitada y puede laminarse en películas cuyo grosor es 1/30 del de un cabello humano.

Por ser inerte, no tóxico, no inflamatorio y no coagulante de la sangre, los tubos de Dacrón son un excelente sustituto de los vasos sanguíneos humanos en las operaciones de derivación cardiaca. También se usan láminas de Dacrón como sustituto de la piel en víctimas de quemaduras.

Las aminas se clasifican como primarias, secundarias y terciarias, dependiendo de cuántos de los átomos de hidrógeno del grupo $-NH_2$ se sustituyen por grupos alquilo: RNH_2, primario; R_2NH, secundaria; y R_3N, terciaria.

Otro tipo de reacción de condensación muy útil e importante es la que ocurre entre un ácido carboxílico y una **amina** primaria, que es un compuesto orgánico que contiene un grupo funcional $-NH_2$. Las aminas pueden considerarse como derivados del amoniaco (NH_3), y casi todas son bases débiles, con una basicidad similar a la del amoniaco. Una amina reacciona con un ácido carboxílico a alta temperatura para eliminar una molécula de agua y formar una **amida:**

$$R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}OH + H{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}R \xrightarrow{\text{calor}} R{-}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}{-}R + H_2O$$

ácido carboxílico — amina — amida

Las amidas contienen el grupo funcional $-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{N}}-$.

Se producen polímeros cuando diaminas (compuestos que contienen dos grupos $-NH_2$) reaccionan con ácidos dicarboxílicos (compuestos que contienen dos grupos

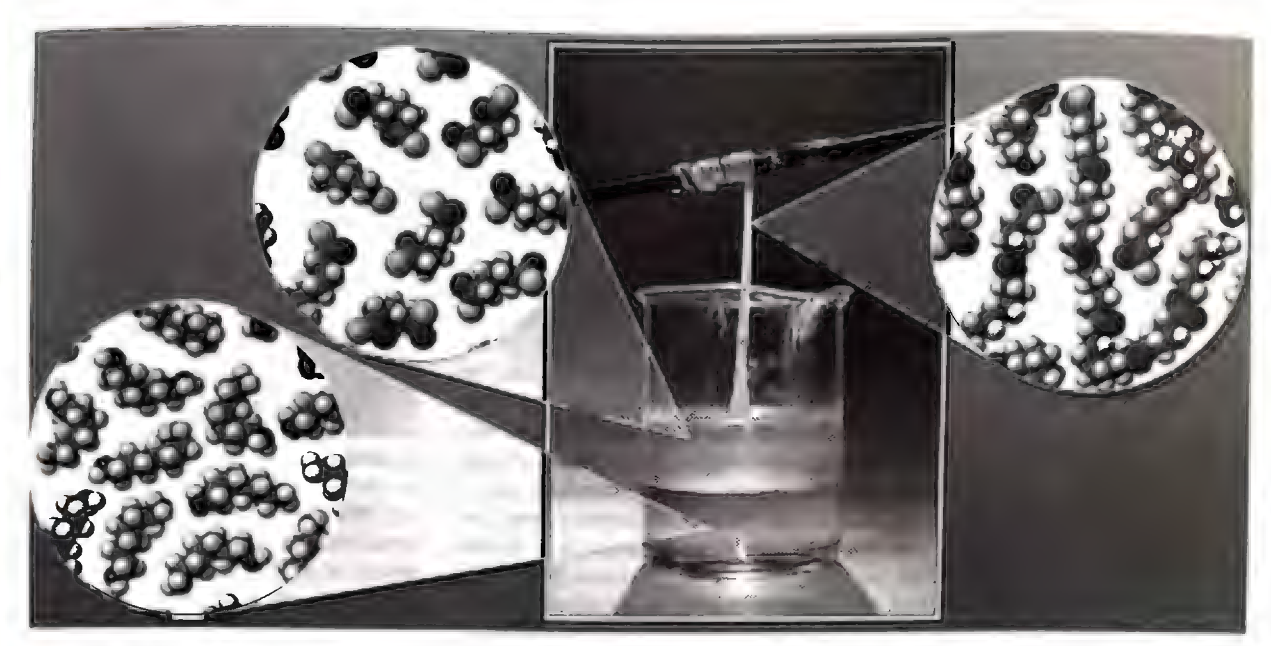


Figura 11.14 Elaboración de nylon-66. Se disuelve hexametilendiamina en agua (*capa inferior*) y un derivado del ácido adípico (cloruro de adipoílo) se disuelve en hexano (*capa superior*). Los dos compuestos se mezclan en la interface entre las dos capas para formar nylon, que se está enrollando en un agitador. *(C.D. Winters)*

—COOH). Las reacciones de este tipo producen un grupo de polímeros llamados **poliamidas,** o nylons.

En 1928 la Du Pont Company inició un programa de inversión básica dirigido por el doctor Wallace Carothers (1896-1937), quien llegó a la Du Pont proveniente del profesorado de la Harvard University. Sus intereses incluían los compuestos de masa molecular elevada, como el caucho, las proteínas y las resinas, y los mecanismos de reacción que producían estos compuestos. En febrero de 1935 sus investigaciones dieron como resultado un producto llamado nylon-66 (Figura 11.14), preparado a partir de ácido adípico (un diácido) y la hexametilendiamina (una diamina):

$$n\,\mathrm{HO{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OH} + n\,\mathrm{H_2N{-}(CH_2)_6{-}NH_2} \rightarrow$$

ácido adípico — hexametilendiamina

$$\mathrm{{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\left(\mathrm{\underset{\underset{H}{|}}{N}{-}(CH_2)_6{-}\underset{\underset{H}{|}}{N}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_4{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}}\right)\mathrm{\underset{\underset{H}{|}}{N}{-}(CH_2)_6{-}\overset{\overset{H}{|}}{N}{-}} + n\,\mathrm{H_2O}$$

nylon

El nombre del nylon-66 se basa en el número de átomos de carbono de la diamina y del diácido, respectivamente, que se usan para producir el polímero. Puesto que tanto la hexametilendiamina como el ácido adípico tienen seis átomos de carbono, el producto es nylon-66.

Retrato de un científico • *Stephanie Louise Kwolek (1923–)*

Stephanie Kwolek recibió el grado de Bachiller en Ciencias de la Carnegie-Mellon University en 1946. Aunque quería estudiar medicina, no podía costear sus estudios y decidió tomar un empleo temporal en la Du Pont. Le gustó tanto su trabajo que se quedó ahí 40 años, y se jubiló en 1986. Durante su carrera en la Du Pont, obtuvo 17 patentes estadounidenses y 86 patentes extranjeras por sus trabajos con diversas fibras poliméricas. Sin embargo, es más reconocida por sus trabajos en el desarrollo de la fibra Kevlar, que es cinco veces más fuerte que el acero. La patente de la fibra Kevlar se otorgó en 1965, pero pasaron 15 años antes de que se comercializara plenamente. Aunque el Kevlar se emplea más en los chalecos antibalas, tiene otros usos importantes como en las balatas de frenos, cables submarinos y materiales compuestos de alto rendimiento. En 1994 Stephanie Kwolek apareció en un anuncio de televisión de la Du Pont acerca del uso de Kevlar en los chalecos antibalas, después de lo cual el público estadounidense pudo reconocer los nombres tanto del Kevlar como de Kwolek. Sin embargo, lo que no se conocía tanto eran los logros de esta dama en una época en la que las mujeres a menudo no recibían el reconocimiento por su trabajo. Ha recibido muchos premios, incluyendo el grado honorario de Doctor en Ciencias del Worcester Polytechnic Institute en 1981 por sus contribuciones a la química de los polímeros y las fibras, el American Chemical Society Award for Creative Invention en 1980, y la inclusión al Salón de la Fama de Ingeniería y Ciencias en Dayton, Ohio, en 1992, el Salón de la Fama de la International Network of Women in Technology y la Medalla Perkin de 1997. Este último premio se considera como el de más prestigio que pueda recibir un químico en Estados Unidos.

(Du Pont)

Este material se puede estirar fácilmente para producir fibras más fuertes que las naturales y químicamente más inertes. El descubrimiento del nylon sacudió la industria textil estadounidense casi en el momento óptimo. Las fibras naturales no satisfacían las necesidades de los estadounidenses del siglo XX. La seda no era durable y costaba mucho, la lana causaba comezón, el lino se arrugaba fácilmente y el algodón no tenía una imagen de alta moda. Las cuatro fibras tenían que plancharse después de limpiarse. A medida que las faldas de las mujeres se acortaron a mediados de la década de 1930, la demanda de las medias de seda aumentó considerablemente, pero eran muy costosas y poco duraderas. El nylon cambió todo eso casi de la noche a la mañana. Se podía tejer para producir las delgadísimas medias que las mujeres deseaban, y era mucho más durable que la seda. La primera venta al público de medias de nylon tuvo lugar en Wilmington, Delaware (sede de la oficina central de la Du Pont) el 24 de octubre de 1939. la Segunda Guerra Mundial hizo que todo uso comercial del nylon se abandonara hasta después de 1945, pues la industria se dedicó a producir paracaídas y otros materiales bélicos. No fue sino hasta 1952 que la industria del nylon pudo satisfacer las demandas de la industria de las medias y liberar el nylon para otros usos como fibras y termoplásticos.

El enlace amido del nylon es el mismo enlace que se encuentra en las proteínas, donde se le llama enlace peptídico.

La lana y la seda son ejemplos de la versión natural del nylon. Sin embargo, estos polímeros naturales sólo tienen un carbono entre cada par de unidades $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-$ en lugar de la aproximadamente media docena que se encuentra en los nylons sintéticos.

La figura 11.15 ilustra otra faceta de la estructura del nylon —los puentes de hidrógeno— que explica por qué los nylons son excelentes como fibras. Para tener buena resistencia a la tensión, las cadenas de átomos de un polímero deben poder atraerse mutuamente, pero no con tanta fuerza que el plástico no pueda extenderse inicialmente para formar las fibras. Los enlaces químicos covalentes ordinarios que unen las cadenas serían demasiado fuertes. Los puentes de hidrógeno, cuya fuerza es aproximadamente la décima parte de la de un enlace covalente ordinario (⇐ ***pág. 426***), unen las cadenas de la forma deseada.

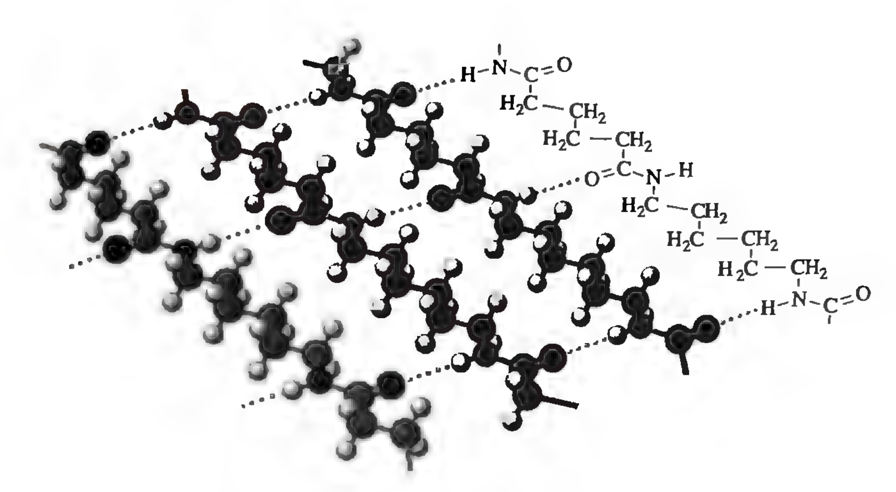


Figura 11.15 Puentes de hidrógeno en el nylon-66. Los átomos de oxígeno se muestran en blanco, los de nitrógeno en negro, los de hidrógeno en gris claro y los de carbono en gris oscuro.

El Kevlar, otra poliamida, se usa para hacer chalecos antibalas (Figura 11.16) y ropa resistente al fuego. El Kevlar se forma por la reacción de *p*-fenilendiamina con el ácido tereftálico.

$$H_2N-C_6H_4-NH_2$$

p-fenilendiamina

Ejemplo de resolución de problemas 11.8 Polímeros de condensación

Escriba la unidad repetitiva del polímero de condensación que se obtiene combinando $HOOCCH_2CH_2COOH$ y $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

Respuesta

$$\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}} - CH_2 - CH_2 - \overset{O}{\overset{\|}{C}} - \underset{H}{\underset{|}{N}} - CH_2 - CH_2 - \underset{H}{\underset{|}{N}} \right)_n$$

Explicación Un polímero de condensación constituido por un diácido y una diamina se forma por pérdida de agua entre monómeros para dar un enlace amídico. La unidad repetida contiene una parte de diácido y una parte de diamina.

Práctica de resolución de problemas 11.8

Dibuje la estructura de la unidad repetida del polímero de condensación que se obtiene de la reacción entre el ácido tereftálico y el etilenglicol.

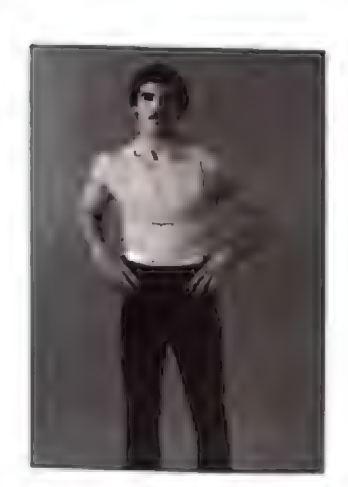


Figura 11.16 Chaleco de Kevlar. Los chalecos hechos con Kevlar han salvado la vida a varios policías. (Kevlar es una marca comercial registrada de DuPont.)

Ejercicio 11.18 Nylon a partir de ácido 2-amino-propanoico

También pueden formarse poliamidas a partir de un solo monómero que contenga tanto un grupo amino como uno de ácido carboxílico. Por ejemplo, el ácido 2-aminopropiónico se puede polimerizar para formar un nylon. Escriba la fórmula general de este polímero. Escriba la fórmula del otro producto que se forma.

$$H_2N-CH_2-CH_2-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

ácido 2-aminopropiónico

11.9 MANEJO Y RECICLAJE DE PLÁSTICOS

La forma de deshacerse de los plásticos ha sido tema de considerable debate en años recientes a medida que las autoridades municipales enfrentan problemas cada vez mayores para encontrar suficiente espacio cercano para hacer rellenos sanitarios. El desperdicio número uno son los productos de papel, que constituyen cerca del 40% del volumen de los rellenos. (El papel periódico sólo representa el 16% del volumen.) Les siguen los plásticos, que constituyen cerca del 20% del volumen de los rellenos sanitarios.

Una alternativa para deshacerse de los plásticos es incinerarlos. Algunas comunidades llegaron a construir enormes incineradores para quemar la basura municipal, incluidos los plásticos. Cuando se quema de forma eficiente un plástico que contiene exclusivamente hidrocarburos, los únicos productos de la combustión son dióxido de carbono y agua. Si la combustión es ineficiente, se producen hidrocarburos residuales así como muchos compuestos parcialmente oxidados como aldehídos, cetonas y ácidos, que dañan la calidad del aire tanto como los hidrocarburos que no se queman en el motor de los automóviles. Si el plástico contiene otros elementos además de carbono e hidrógeno, de la combustión se obtienen otros productos. El PVC contiene cloro, así que cuando arde se producen compuestos orgánicos clorados. Se sabe que muchos de ellos tienen una toxicidad elevada y son posibles carcinógenos. En muchas comunidades se está objetando la incineración de plásticos porque se considera un riesgo para la salud pública.

Ejercicio 11.19 Productos de la combustión de los plásticos

Utilizando las fórmulas de cuatro plásticos distintos que encuentre en este libro, escriba las fórmulas de los principales productos de la combustión de esos plásticos.

Reciclaje de plásticos. Al reciclar plásticos ahorramos espacio en los rellenos sanitarios, eliminamos contaminantes del aire y ahorramos petróleo. *(C.D. Winters)*

Si no se pueden tirar los plásticos en rellenos sanitarios ni pueden quemarse, ¿por qué no reciclarlos? En 1994 cerca del 19% de todos los recipientes plásticos se reciclaban. Compárese esto con el 55% de los recipientes de aluminio y el 20% de los de vidrio. Cerca del 35% del papel utilizado en 1994 (principalmente papel periódico, cartón y revistas) se reciclaba.

Se requieren cuatro fases para tener éxito en el reciclaje de cualquier material de desecho: recolección, clasificación, recuperación y uso final. El entusiasmo público por el reciclaje y las leyes estatales que lo exigen han producido un drástico incremento en la recoleción de artículos reciclables. Entre 1989 y 1991 el número de hogares estadounidenses con recolección de materiales reciclables en la acera, aumentó de 9 a 16 millones, lo que comprende aproximadamente el 29% de todos los hogares. Los recipientes de plástico llevan códigos estampados que ayudan a los consumidores a identificar y clasificar los plásticos reciclables (Figura 11.17).

El politereftalato de etileno (PET) que tanto se usa para botellas de gaseosas es el plástico que más comúnmente se recicla. Las botellas usadas pueden obtenerse de

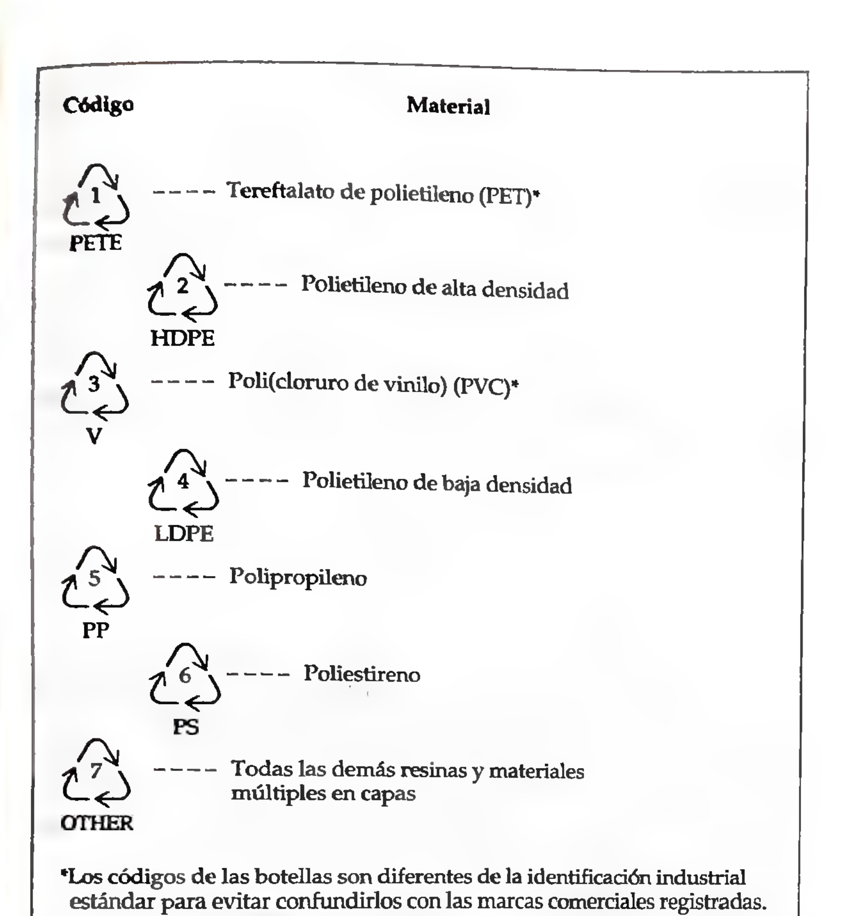


Figura 11.17 Códigos de recipientes de plástico.

los detallistas en los estados que requieren depósitos reembolsables o en los que tienen servicio de recolección en la calle. En Estados Unidos se reciclaron más de 490 millones de libras de botellas de gaseosa hechas con PET en 1994 (un aumento del 18% respecto al año anterior). Los principales usos finales del PET reciclado incluyen relleno de fibras para chaquetas de esquiar y bolsas de dormir, fibras para alfombras y pelotas de tenis. La Coca-Cola está usando botellas de dos litros hechas con un 25% de PET reciclado.

El polietileno de alta densidad (HDPE) es el segundo plástico más ampliamente reciclado, habiéndose procesado 304 millones de libras en 1994 (un aumento del 18% respecto al año anterior). Las botellas de leche, jugo y agua son la principal fuente de HDPE reciclado. Algunos productos que se hacen con HDPE reciclado son recipientes para basura, tubos de drenaje, bolsas para basura y cercas.

Aunque el reciclaje de plásticos ha crecido mucho en los últimos años, las compañías que reciclan no van a poder incrementar el porcentaje de plásticos reciclados a la meta del 50% para el año 2000 sin un aumento importante en la demanda de productos elaborados parcial o totalmente con materiales reciclados.

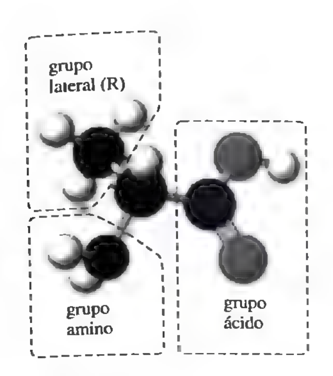
Leche en recipientes de plástico. ¿Cuántos de éstos se reciclarán? *(C.D. Winters)*

Plásticos reciclados. Jardinera hecha con "troncos" de plástico, que puede trabajarse como la madera pero no se pudre, no se astilla, no requiere pintura y no es devorado por las termitas. La materia prima para estos troncos es una mezcla de varios tipos de plásticos reciclados. *(Cortesía de Obex, Inc., Stamford, CT)*

11.10 PROTEÍNAS Y POLISACÁRIDOS

Ya existían polímeros naturales mucho antes que los sintéticos. De hecho, los científicos aprendieron a hacer polímeros sintéticos estudiando los de la Naturaleza.

La celulosa y el almidón, hechos por las plantas, se semejan a polímeros sintéticos en cuanto a que todas las moléculas de monómero son iguales. Las proteínas, elaboradas tanto por plantas como por animales, son muy diferentes de los polímeros sintéticos porque incluyen muchos monómeros distintos. Además, la sucesión de los diferentes monómeros a lo largo de la cadena polimérica nada tiene de regular. Por ello, las proteínas son copolímeros extremadamente complejos.



Las propiedades ácidas y básicas de los grupos funcionales —COOH y —NH_2 se estudian en la sección 17.2.

Cada una de las unidades monoméricas de las proteínas, los **aminoácidos,** contiene un grupo ácido carboxílico y un grupo amino. Todos menos uno de los 20 aminoácidos naturales tienen la fórmula general

$$H_2N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C^*}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

y se describen como α-aminoácidos porque el grupo amino (—NH_2) está unido al **carbono alfa,** el primer carbono junto al grupo —COOH. El grupo R es diferente en cada aminoácido (vea la Tabla 11.12), y el carbono alfa, el átomo de carbono marcado con el asterisco, es quiral *(⇐, pág. 430).* El grupo R es un átomo de hidrógeno en la glicina, el aminoácido más sencillo, así que la glicina no es quiral. Algunos grupos R de aminoácidos contienen grupos funcionales, y otros sólo contienen carbono e hidrógeno. En la tabla 11.12 los aminoácidos se agrupan de acuerdo con su grupo R si es no polar, polar, ácido o básico.

Al igual que el nylon, las proteínas son poliamidas. En lugar de un enlace amida formado por una reacción entre una diamina y un diácido, el enlace amida de una proteína se forma por la reacción entre el grupo amino de un aminoácido y el grupo de ácido carboxílico de otro.

$$H_2N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\boxed{OH + H}-\underset{\underset{H}{|}}{N}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH \xrightarrow{-H_2O} H_2N-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-\boxed{\overset{\overset{O}{\|}}{C}-\underset{\underset{H}{|}}{N}}-\underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{C}}-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-OH$$

enlace peptídico

En las proteínas el enlace amídico se llama **enlace peptídico,** y los polímeros de aminoácidos relativamente pequeños (hasta unos 50 aminoácidos) se conocen como **polipéptidos.** Las proteínas son polipéptidos que contienen cientos o miles de aminoácidos enlazados unos con otros.

Ejercicio 11.20 Puentes de hidrógeno entre los aminoácidos de las proteínas

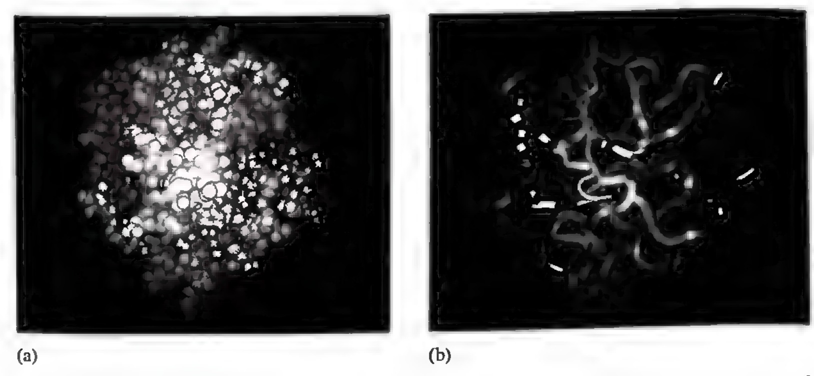
Use la tabla 11.12 y escoja dos aminoácidos que podrían formar puentes de hidrógeno entre sí si estuvieran cercanos en una cadena proteínica o en dos cadenas proteínicas adyacentes. Luego escoja dos que no formen puentes de hidrógeno en circunstancias similares.

TABLA 11.12 L-aminoácidos comunes de las proteínas (se resalta el grupo R de cada aminoácido)

Amino-ácido	Abrevia-tura	Estructura	Amino-ácido	Abrevia-tura	Estructura
Grupos R no polares					
Glicina	Gli	$H-CH-COOH$ NH_2	*Isoleucina	Ile	$CH_3-CH_2-CH-CH-COOH$ $CH_3\ \ NH_2$
Alanina	Ala	$CH_3-CH-COOH$ NH_2	Prolina	Pro	H_2C-CH_2 $H_2C\ \ CHCOOH$ N H
*Valina	Val	$CH_3-CH-CH-COOH$ $CH_3\ \ NH_2$	*Fenilalanina	Fen	$-CH_2-CH-COOH$ NH_2
*Leucina	Leu	$CH_3-CH-CH_2-CH-COOH$ $CH_3\ \ \ NH_2$	*Metionina	Met	$CH_3-S-CH_2CH_2-CH-COOH$ NH_2
			*Triptofano	Trp	$CH_2-CH-COOH$ NH_2 N H
Grupos R polares pero neutrales					
Serina	Ser	$HO-CH_2-CH-COOH$ NH_2	Asparagina	Asn	$H_2N-C-CH_2-CH-COOH$ $O\ \ \ NH_2$
*Treonina	Tre	$CH_3-CH-CH-COOH$ $OH\ \ NH_2$	Glutamina	Gln	$H_2N-C-CH_2CH_2-CH-COOH$ $O\ \ \ NH_2$
Cisteína	Cis	$HS-CH_2-CH-COOH$ NH_2	Tirosina	Tir	$CH_2-CH-COOH$ NH_2 HO
Grupos R ácidos			**Grupos R básicos**		
Ácido glutámico	Glu	$HO-C-CH_2CH_2-CH-COOH$ $O\ \ \ NH_2$	*Lisina	Lis	$H_2N-CH_2CH_2CH_2CH_2-CH-COOH$ NH_2
Ácido aspártico	Asp	$HO-C-CH_2-CH-COOH$ $O\ \ \ NH_2$	†Arginina	Arg	$H_2N-C-NH-CH_2CH_2CH_2-CH-COOH$ $NH\ \ \ NH_2$
			Histidina	His	$CH_2-CH-COOH$ NH_2 $N\ \ N-H$

*Aminoácidos indispensables que deben formar parte de la dieta humana. El organismo puede sintentizar los demás aminoácidos.

†Los niños que están creciendo también requieren arginina en su dieta.



(a) (b)

Figura 11.18 Plegado de proteínas. Se muestra la proteína quimotripsina (a) en un modelo de esferas que ilustra lo cerca que están los átomos en la molécula, y (b) en una estructura de listón que sólo ilustra la columna vertebral polipeptídica. *(Charlie Grisham)*

A medida que aumenta la longitud de la cadena polipeptídica, el número de variaciones de la sucesión de aminoácidos aumenta rápidamente para crear un grado de complejidad que no se observa en los polímeros sintéticos. Hay seis *tri*péptidos posibles si se enlazan tres aminoácidos distintos (por ejemplo, glicina, Gli; alanina, Ala; y serina, Ser) en combinaciones que contienen los tres aminoácidos si cada uno se usa una sola vez. Ellos son

Gli-Ala-Ser	Ser-Ala-Gli	Ala-Ser-Gli
Gli-Ser-Ala	Ser-Gli-Ala	Ala-Gli-Ser

Si hay n aminoácidos diferentes, el número de acomodos es $n!$ (factorial de n). Con cuatro aminoácidos diferentes el número de acomodos distintos es 4!, o $4 \times 3 \times 2 \times 1 = 24$. Con cinco aminoácidos distintos, el número de acomodos es de $5! = 120$. Si los 20 aminoácidos naturales se enlazaran en un péptido, las sucesiones formarían 2.43×10^{18} (2.43 trillones) ¡de moléculas distintas con 20 monómeros! *Dado que las proteínas pueden incluir más de una molécula de un aminoácido dado, las combinaciones posibles son prácticamente infinitas.* Además, muchas proteínas incorporan otras clases de moléculas y en algunos casos iones metálicos. En verdad es notable que de las muchas proteínas diferentes que podrían formarse a partir de un conjunto de aminoácidos, una célula viva produzca sólo el número relativamente pequeño que necesita.

En virtud de la complejidad y la variedad de propiedades conferidas por los diferentes grupos R y moléculas o iones asociados, las proteínas pueden desempeñar funciones muy diversas en el cuerpo. Consideremos algunas de ellas: como enzimas, las proteínas hacen posibles las reacciones bioquímicas (sección 12.9); como inmunoglobulinas, combaten las enfermedades; como hormonas, activan y suspenden procesos vitales según la necesidad del momento; y como músculos, proporcionan flexibilidad y fuerza. Las funciones de las proteínas están íntimamente relacionadas con su forma. La configuración global de cada molécula de proteína distinta está determinada por las interacciones entre las cadenas laterales (Figura 11.18).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 11.9 Péptidos

Dibuje la fórmula estructural del tripéptido representado por Ala-Ser-Gli. Explique por qué es un compuesto diferente de aquél en el que los aminoácidos se enlazan en el orden Gli-Ala-Ser.

Respuesta

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & H & & O & & & & H & & O & & & & H & & O & \\
 & & | & & \| & & & & | & & \| & & & & | & & \| & \\
H_2N & - & C & - & C & - & N & - & C & - & C & - & N & - & C & - & C & -OH \\
 & & | & & & & | & & | & & & & | & & | & & & \\
 & & CH_3 & & & & H & & CH_2OH & & & & H & & H & & &
\end{array}$$

Ala-Ser-Gli

La estructura Gli-Ala-Ser difiere porque el grupo $—NH_2$ libre está en la parte de glicina de la molécula, y el grupo —COOH libre está en la parte de serina de la molécula.

Explicación La sucesión de aminoácidos en el nombre abreviado indica que la alanina debe escribirse a la izquierda con un grupo $H_2N—$ libre, la glicina debe escribirse a la derecha con un grupo —COOH libre, y ambas deben estar conectadas a la serina por enlaces peptídicos. Si escribimos la estructura de Gli-Ala-Ser veremos que los dos tripéptidos son diferentes.

$$\begin{array}{ccccccccccccccccc}
 & & H & & O & & & & H & & O & & & & H & & O & \\
 & & | & & \| & & & & | & & \| & & & & | & & \| & \\
H_2N & - & C & - & C & - & N & - & C & - & C & - & N & - & C & - & C & -OH \\
 & & | & & & & | & & | & & & & | & & | & & & \\
 & & H & & & & H & & CH_3 & & & & H & & CH_2OH & & &
\end{array}$$

Gli-Ala-Ser

Práctica de resolución de problemas 11.9

Dibuje la fórmula estructural del tetrapéptido Cis-Fen-Ser-Ala.

Ejercicio 11.21 Sucesiones de péptidos

Dibuje la fórmula estructural del tetrapéptido Ala-Ser-Fen-Cis.

Polisacáridos

La Naturaleza crea una multitud de compuestos con la fórmula general $C_x(H_2O)_y$. Estos compuestos se conocen como azúcares, carbohidratos y mono-, di- o polisacáridos (del latín *saccharum*, "azúcar", ya que tienen sabor dulce). Todos ellos, como la glucosa (un monosacárido) y la sacarosa (un disacárido, ⇐ ***pág. 109***), contienen grupos funcionales alcohol y aldehído o cetona. Los disacáridos y polisacáridos se forman por la pérdida de una molécula de agua entre los grupos —OH de monosacáridos adyacentes. La reacción es una condensación y, al igual que las reacciones de condensación por las que se forman los polímeros sintéticos, pueden producir moléculas muy grandes: los polisacáridos.

Los más abundantes de los polisacáridos naturales son los almidones y la celulosa que se encuentran en las plantas y el glucógeno en los animales. Todos estos polímeros se componen exclusivamente de monómeros de glucosa y pueden contener hasta 5000 unidades de glucosa. Para ilustrar con la mayor exactitud posible la forma de las moléculas de glucosa en estos polímeros, los anillos de seis miembros de los monosacáridos a menudo se escriben como se muestra a continuación. Estas estructuras ilustran la diferencia entre las dos posibles estructuras de la glucosa, una

característica importante para entender las diferencias estructurales de los polisacáridos. Observe las diferentes posiciones de los pares de grupos —OH que se muestran en recuadro.

α-D-glucosa

β-D-glucosa

La molécula que tiene los grupos —OH en el mismo lado del anillo se denomina α-D-glucosa, y la que los tiene en lados opuestos del anillo es la β-D-glucosa. (La D significa que son moléculas quirales.)

Almidones y glucógeno

Cuando se prueba con solución de yodo, la amilosa se vuelve azul-negra, mientras que la amilopectina se vuelve roja.

El almidón de las plantas se almacena en gránulos cubiertos por proteínas hasta que la glucosa se requiere para la síntesis de nuevas moléculas o para producir energía. Por calentamiento estos gránulos se rompen y producen una forma de almidón, la *amilosa*, que es soluble en caliente, y otra forma, la *amilopectina*, que es insoluble. Estructuralmente, la amilosa es un polímero de condensación de cadena lineal con unos 200 monómeros de α-D-glucosa por molécula en promedio. En la figura 11.19 se muestra una porción representativa de la estructura de la amilosa. Una molécula de amilopectina típica tiene unos 1000 monómeros de α-D-glucosa dispuestos en cadenas ramificadas análogas a los polímeros sintéticos de cadenas ramificadas que vimos antes. Así como estos polímeros tienen propiedades diferentes de las de sus contrapartes de cadena lineal, la amilopectina es diferente de la amilosa. La diferencia principal radica en su solubilidad en agua. La hidrólisis de amilopectina primero produce una mezcla de pequeños polisacáridos de cadena ramificada llamados dextrinas. Éstas se usan como aditivos para alimentos y en el mucílago, engrudo y acabados para papel y telas. La hidródisis completa produce α-D-glucosa.

Los animales almacenan energía en forma de grasas, más que como carbohidratos.

El problema de desafío conceptual PC-11.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

En los animales, el **glucógeno** desempeña la misma función de almacenamiento que el almidón desempeña en las plantas. Las cadenas de α-D-glucosa del glucógeno están más ramificadas que las de la amilopectina. El glucógeno se almacena en el hígado y los músculos y proporciona glucosa para obtener energía "instantánea" mientras se ponen en marcha los procesos del metabolismo de grasas para suministrar energía *(⇐ p. 109)*.

Ejercicio 11.22 Posibilidades de ramificaciones de cadenas

Examine la fórmula estructural de una molécula de α-D-glucosa y explique dónde podría ocurrir la ramificación de cadenas.

Figura 11.19 Estructura de la amilosa. De 60 a 300 unidades de α-D-glucosa se enlazan mediante enlaces α para formar la amilosa. Sólo se usa la estructura α para formar enlaces α. Los grupos —OH de los átomos de carbono uno y cuatro son *cis* en la α-glucosa, así que todos los enlaces apuntan en la misma dirección.

Celulosa

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la Tierra, y su forma natural más pura es el algodón. Este polisacárido también se encuentra como la parte leñosa de los árboles y en el material de soporte de las plantas y las hojas. Al igual que la amilosa, la celulosa se compone de unidades de D-glucosa. La diferencia entre las estructuras de la celulosa y la amilosa está en los enlaces entre las unidades de D-glucosa; en la celulosa todas las unidades de glucosa están en forma de anillo β (Figura 11.20), mientras que en la amilosa están en forma de anillo α. Esta sutil diferencia estructural entre el almidón y la celulosa es la causa de sus diferencias en digestibilidad. Dada la abundancia de la celulosa, sería ventajoso para los seres humanos poderla usar como alimento, igual que el almidón. Desafortunadamente, no podemos digerir la celulosa porque carecemos de la enzima necesaria para romper los enlaces β-1,4. Sin embargo, las termitas, unas cuantas especies de cucarachas y los mamíferos rumiantes como las vacas, ovejas y cabras sí cuentan con la química interna apropiada para este fin.

El papel y el algodón son principalmente celulosa.

Figura 11.20 Estructura de la celulosa. Cerca de 280 unidades de β-D-glucosa se unen con enlaces β para formar una estructura de cadena en la celulosa. La celulosa sólo contiene la forma β de la glucosa. Los grupos —OH de los átomos de carbono 1 y 4 son *trans* en la β-glucosa, así que los enlaces entre los monómeros de glucosa se alternan en dirección. Efectivamente, cada segunda unidad de glucosa en la celulosa está volteada, mientras que en la amilosa (Figura 11.19) todas las unidades de glucosa tienen la misma orientación relativa a las demás.

Ejercicio 11.23 Solubilidad del azúcar de mesa en agua

¿Por qué el azúcar de mesa es soluble en agua?

Ejercicio 11.24 Digestión de la celulosa

Explique por qué los seres humanos no pueden digerir la celulosa. Consulte una referencia y explique por qué los rumiantes sí pueden hacerlo.

Ejercicio 11.25 ¿Y si las personas pudieran digerir celulosa?

Piense en algunas implicaciones de que los seres humanos tuvieran la capacidad para digerir la celulosa. ¿Habría consecuencias deseables? ¿Habría consecuencias indeseables? Mencione ejemplos.

Problema sinóptico

En este capítulo hemos cubierto muchos tipos de compuestos de carbono provenientes de diversas fuentes. Todos los átomos de carbono que contienen se han derivado del dióxido de carbono. Llene el cuadro que sigue enumerando compuestos de carbono de por lo menos cuatro fuentes adicionales. Indique la fuente; el tiempo aproximado desde que se redujeron los átomos de carbono; si la fuente se considera renovable o no y, si no es renovable, aproximadamente cuánto tiempo se espera que dure; un ejemplo de compuesto; un uso para ese compuesto; y en qué forma queda el carbono cuando se usa ese compuesto.

Fuente	Tiempo aproximado	¿Renovable? Si no, ¿cuánto durará?	Ejemplo de compuesto	Uso del ejemplo	Forma de C después del uso
Petróleo	Millones de años	No renovable, décadas	C_8H_{18} (octano)	Combustible para motores	CO_2

Para cada compuesto que haya dado como ejemplo, explique cómo se produce a partir de su fuente. Si se trata de un hidrocarburo saturado, escriba la fórmula de un alcohol derivado de él. También, describa la forma en que se obtiene energía térmica del compuesto e indique si los animales pueden extraer directamente esa energía por digestión o si la energía se debe obtener mediante la combustión del compuesto en algún dispositivo mecánico, como un motor. Por último, para cada fuente de compuestos de carbono, analice las implicaciones de su uso sobre la producción de gases de invernadero.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder. . .

- describir la refinación del petróleo y los métodos que se usan para mejorar la fracción de gasolina (Sección 11.1).
- identificar los procesos que se emplean para obtener compuestos orgánicos de la hulla y nombrar algunos de sus productos (Sección 11.2).
- nombrar y dibujar las estructuras de tres grupos funcionales producidos por la oxidación de alcoholes (Sección 11.4).
- nombrar y dar ejemplos de usos de algunos alcoholes importantes (Sección 11.4).
- enumerar algunas propiedades de los ácidos carboxílicos y escribir ecuaciones para la formación de ésteres a partir de ácidos carboxílicos y alcoholes (Sección 11.5).
- explicar la formación de polímeros por adición o condensación; dar ejemplos de polímeros formados por cada tipo de reacción (Sección 11.6).
- dibujar las estructuras de las unidades repetidas de algunos tipos de polímeros comunes (Sección 11.6).
- identificar o escribir las estructuras de los grupos funcionales de alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres, aminas y amidas (Secciones 11.4 a 11.6).
- identificar los tipos de plásticos que se están reciclando con mayor éxito y comentar algunos de los aspectos que influyen en el éxito del reciclaje (Sección 11.9).
- explicar la importancia de reciclar los plásticos (Sección 11.9).
- ilustrar los fundamentos de la estructura de las proteínas y la forma en que los enlaces peptídicos unen los aminoácidos en las proteínas (Sección 11.10).
- identificar los polisacáridos, sus fuentes, las diferentes formas en que están enlazados y los diferentes usos que son consecuencia de dichos enlaces (Sección 11.10).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

ácidos carboxílicos *(11.6)*
ácidos monoinsaturados *(11.7)*
ácidos poliinsaturados *(11.7)*
aldehídos *(11.6)*
amida *(11.8)*
amina *(11.8)*
aminoácidos *(11.10)*
carbono alfa *(11.10)*
catalizador *(11.1)*
cetonas *(11.6)*
copolímeros *(11.8)*
destilación fraccionada *(11.1)*
efecto de invernadero *(11.4)*
enlace peptídico *(11.10)*
éster *(11.7)*
éter *(11.1)*
fracciones de petróleo *(11.1)*
gasohol *(11.6)*
gasolinas oxigenadas *(11.1)*
gasolinas reformuladas *(11.1)*
glucógeno *(11.10)*
hidrogenación *(11.7)*
hidrólisis *(11.7)*
iniciación *(11.8)*
macromoléculas *(11.8)*
monómeros *(11.8)*
pirólisis *(11.2)*
plástico *(11.8)*
plástico termofijo *(11.8)*
poliamidas *(11.8)*
poliéster *(11.8)*
polímeros *(11.8)*
polímeros de adición *(11.8)*
polímeros de condensación *(11.8)*
polipéptidos *(11.10)*
proceso de pirólisis catalítica *(11.1)*
reacción de condensación *(11.8)*
reformación catalítica *(11.1)*
saponificación *(11.7)*
temperatura de autoignición *(11.1)*
termoplástico *(11.8)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-11.A. ¿Qué relación hay entre el punto de ebullición de los hidrocarburos durante la destilación del petróleo y su tamaño molecular?

PC-11.B. Aunque hay millones de compuestos orgánicos, y cada uno puede tener 10, 100 o hasta miles de átomos enlazados para formar una molécula, es posible estudiar y hasta predecir las reacciones de compuestos orgánicos que todavía no se descubren. ¿Qué característica de los compuestos orgánicos permite estudiar y predecir sus reacciones?

PC-11.C. ¿Qué ventaja representa para los animales almacenar energía potencial química en su cuerpo como triésteres de glicerol y ácidos grasos de cadena larga (grasas) y no como carbohidratos?

Preguntas de repaso

1. ¿Por qué se llama a la industria química orgánica *industria petroquímica*?
2. ¿Qué productos elabora la industria petroquímica?
3. ¿Qué diferencia hay entre *pirólisis catalítica* y *reformación catalítica*?
4. Explique cómo se determina el índice de octano de una gasolina.
5. ¿Por qué la hulla está recibiendo más atención como fuente de compuestos orgánicos?
6. ¿Qué es el gas de síntesis? ¿Cómo puede usarse para producir petroquímicos?
7. El metanol es uno de los 50 compuestos más producidos en Estados Unidos. ¿Qué factores podrían incrementar la demanda de metanol en la próxima década?
8. ¿Qué diferencia hay entre *gasolina oxigenada* y *gasolina reformulada*? Por qué se están produciendo?
9. Explique por qué se predice que el uso mundial de gas natural se duplicará entre 1990 y 2010.
10. La tabla 11.2 enumera varios compuestos con índice de octano mayor que 100 y uno con índice de octano menor que cero. Explique cómo son posibles tales valores.
11. Explique por qué el metanol (masa molecular 32) tiene un punto de ebullición más bajo (65.0 °C) que el agua (masa molecular 18; punto de ebullición 100.0 °C).
12. Describa el proceso Mobil para convertir metanol en gasolina.
13. Bosqueje los pasos necesarios para obtener gasolina de 89 octanos a partir de un barril de crudo.
14. Indique la principal diferencia entre el petróleo crudo y la hulla como fuente de hidrocarburos.
15. Describa la fórmula estructural de un compuesto representativo de cada una de las siguientes clases de compuestos orgánicos: alcoholes, aldehídos, cetonas, ácidos carboxílicos, ésteres y aminas.
16. Explique por qué los ésteres tienen puntos de ebullición más bajos que los ácidos carboxílicos del mismo peso molecular.
17. ¿Qué rasgo estructural debe tener una molécula para sufrir polimerización por adición?
18. ¿Qué característica tienen en común todas las reacciones de polimerización por condensación?
19. Dé ejemplos de (a) un polímero de adición sintético, (b) un polímero de condensación sintético y (c) un polímero de adición natural.
20. ¿Cómo afecta la isomería *cis-trans* las propiedades del caucho?
21. Diga qué plásticos se están reciclando actualmente y dé ejemplos de productos elaborados con esos plásticos reciclados.
22. ¿Cuáles son los cuatro pasos son necesarios para el éxito en el reciclaje de cualquier desecho sólido?

Fuentes de combustibles y sus productos

23. ¿Qué son fracciones de petróleo? ¿Qué proceso se usa para producirlas?
24. (a) ¿Qué intervalo de puntos de ebullición tiene la fracción del petróleo cuyos hidrocarburos proporcionan combustible para su coche?
(b) ¿Qué índice de octano tiene la fracción de gasolina "directa" que se obtiene por destilación fraccionada del petróleo?
(c) ¿Usaría esta fracción en su automóvil? ¿Por qué sí o por qué no?
25. (a) Dibuje la estructura de Lewis del hidrocarburo al que se le asigna un índice de octano de 0.
(b) Dibuje la estructura de Lewis del hidrocarburo al que se le asigna un índice de octano de 100.
(c) ¿Qué punto de ebullición tiene cada uno de estos hidrocarburos?
26. Explique el significado de la afirmación "Todas las gasolinas son muy volátiles".
27. ¿Qué ventaja tendría eliminar los componentes con mayor octanaje como aromáticos y alquenos, de las gasolinas oxigenadas?
28. Dibuje la estructura del metil *ter*butil éter, un aditivo común para la gasolina.
29. ¿Qué componentes tiene el gas natural?
30. Analice las diferencias termodinámicas entre los dos procesos de gasificación de la hulla. En uno se produce gas de síntesis (reacción endotérmica); en el más nuevo, el producto final es metano.
31. Mencione los cuatro "gases de invernadero". ¿Por qué se les llama así?
32. Se sabe que el dióxido de carbono es el principal contribuyente al efecto de invernadero. Mencione algunas de sus fuentes en la atmósfera y algunos de los procesos que lo sacan de ella. ¿Qué predomina actualmente: fuentes o procesos de eliminación de CO_2?
33. Mencione un efecto favorable del incremento global de CO_2 en la atmósfera.

Alcoholes

34. Dé un ejemplo de (a) alcohol primario; (b) alcohol secundario; y (c) alcohol terciario. Dibuje estructuras de Lewis para cada ejemplo.
35. Clasifique los alcoholes siguientes como primarios, secundarios o terciarios.

(a) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

(b) $CH_3CHCH_2CH_3$ (con OH en el segundo carbono)
$$\begin{array}{l} CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_3 \end{array}$$

(c) $CH_3CHCH_2CH_2OH$ (con OH en el segundo carbono)
$$CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCH_2CH_2OH$$

(d)
$$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}CH_2CH_3$$

(e)
$$CH_3\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}}}CH_3$$

36. Escriba la fórmula estructural condensada de cada uno de los siguientes:
    (a) 2-metil-2-pentanol
    (b) 2,3-dimetil-1-butanol
    (c) 4-metil-2-pentanol
    (d) 2-metil-3-pentanol
    (e) alcohol *ter*butílico
    (f) alcohol isopropílico
37. Explique cómo ocurre normalmente la *oxidación* de compuestos orgánicos. ¿Qué implica la *reducción* de compuestos orgánicos?
38. Dibuje las estructuras de los primeros dos productos de oxidación de cada uno de los siguientes alcoholes.
    (a) CH_3CH_2OH (b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$
39. Dibuje las estructuras de los primeros dos productos de oxidación de cada uno de los siguientes alcoholes.
    (a) 2-butanol (b) 4-metil-2-pentanol
40. Escriba la fórmula estructural condensada de los alcoholes que pueden oxidarse para formar lo siguiente:

(a)
$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-H$$

(b)
$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-CH_2-CH_3$$

(c)
$$CH_3-CH_2-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

41. ¿Qué porcentaje de etanol contiene un vodka 90 proof?
42. Explique los nombres comunes de *alcohol de madera* para el metanol y *alcohol de grano* para el etanol.
43. ¿Qué es el alcohol desnaturalizado? ¿Por qué se hace?
44. Muchas moléculas biológicas, incluidos los esteroides y carbohidratos, contienen muchos grupos hidroxilo. ¿Para qué necesitan los sistemas biológicos este grupo funcional?

Ácidos carboxílicos y ésteres

45. Explique por qué los puntos de ebullición de los ácidos carboxílicos son más altos que los de alcoholes con masa molar comparable?
46. Escriba la fórmula estructural del éster que puede formarse a partir de
    (a) $CH_3COOH + CH_3CH_2OH$.
    (b) $CH_3CH_2COOH + CH_3CH_2CH_2OH$.
    (c) $CH_3CH_2COOH + CH_3OH$.
47. Escriba la fórmula estructural del éster que puede producirse en las siguientes reacciones.
    (a) Ácido fórmico + metanol
    (b) Ácido butírico + etanol
    (c) Ácido acético + 1-butanol
    (d) Ácido propiónico + 2-propanol
48. Escriba la fórmula condensada del alcohol y del ácido que reaccionan para formar cada uno de los siguientes ésteres.

(a)
$$CH_3CH_2\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$$

(b)
$$H\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$$

(c)
$$CH_3\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3$$

49. Explique por qué los ácidos carboxílicos son más solubles en agua que los ésteres con la misma masa molar.

Polímeros orgánicos

50. Dé algunos ejemplos de *termoplásticos*. ¿Qué propiedades tienen los termoplásticos cuando se calientan y enfrían?
51. Dé algunos ejemplos de *plásticos termofijos*. ¿Qué propiedades tienen los plásticos termofijos cuando se calientan y enfrían?
52. Dibuje la estructura de la unidad repetida en un polímero cuyo monómero es
    (a) 1-Buteno (b) 1,1-Dicloroetileno
    (c) Acetato de vinilo
53. ¿Cuál es la principal diferencia estructural entre el polietileno de baja densidad y el de alta densidad? ¿El polietileno es un polímero de adición o de condensación?
54. El metacrilato de metilo tiene la fórmula que se muestra en la tabla 11.11. Cuando se polimeriza es muy transparente, y se vende en Estados Unidos bajo las marcas Lucite y Plexiglas. Dibuje la unidad repetida de la cadena de poli(metacrilato de metilo).

55. ¿Qué monómeros se usan para preparar los siguientes polímeros?

(a) $—CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2—$

(b) $—CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2CH(CH_3)CH_2—$

(c) $—CH_2—CH(C_6H_5)CH_2—CH(C_6H_5)CH_2—CH(C_6H_5)CH_2—CH(C_6H_5)—$

(d) $—CH_2—C(CH_3)(Cl)—CH_2—C(CH_3)(Cl)—CH_2—C(CH_3)(Cl)—$

(e) $—CH_2CH(C{=}O\,OC_2H_5)CH_2CH(C{=}O\,OC_2H_5)CH_2CH(C{=}O\,OC_2H_5)CH_2CH(C{=}O\,OC_2H_5)—$

56. ¿Cuál es el monómero del *caucho natural*? ¿Qué isómero está presente en él: *cis* o *trans*?

57. Indique los dos monómeros con que se fabrica el SBR, que sirve para hacer neumáticos.

58. ¿Cuáles son los dos grupos funcionales intervienen en los poliésteres, una clase de polímeros de condensación?

59. Nombre un polímero de poliéster importante. ¿Qué usos tiene?

60. ¿Qué grupos funcionales se condensan para hacer poliamidas? Mencione el ejemplo más común de esta clase de polímeros.

61. ¿En qué se parecen los enlaces amídicos y los enlaces peptídicos? ¿En qué difieren?

62. Cite una diferencia importante entre las proteínas y las poliamidas.

63. Dibuje las estructuras de monómeros que podrían formar cada uno de los siguientes polímeros de condensación.

(a) $—C({=}O)—(CH_2)_8C({=}O)—NH(CH_2)_6NH—$

(b) $—C({=}O)—C_6H_4—C({=}O)—OCH_2—C_6H_4—CH_2O—$

64. El Orlón tiene esta estructura de cadena polimérica:

$—CH_2—CH(CN)—CH_2—CH(CN)—CH_2—CH(CN)—$

¿Con qué monómero puede obtenerse esta estructura?

65. ¿Cuántas unidades de etileno hay en una molécula de polietileno que tiene un peso molecular aproximado de 42,000?

66. El Kevlar, un plástico a prueba de balas, se hace con *p*-fenilendiamina y ácido tereftálico. Dibuje la estructura repetitiva del Kevlar.

67. Escriba la fórmula estructural de las unidades repetidas de
(a) El hule natural (b) El neopreno
(c) El polibutadieno

68. Mencione algunas desventajas importantes de quemar plásticos. Haga una lista de sustancias dañinas que se producen al incinerar plásticos.

Proteínas y polisacáridos

69. ¿Qué moléculas biológicas tienen unidades monoméricas iguales, como en los polímeros sintéticos?

70. ¿Qué moléculas biológicas tienen unidades monoméricas variables, como en los copolímeros sintéticos?

71. Identifique y nombre todos los grupos funcionales del siguiente tripéptido.

$H_2N—CH(CH(CH_3)_2)—C({=}O)—NH—CH(CH_2SH)—C({=}O)—NH—CH(CH_2C_6H_4OH)—C({=}O)—OH$

72. Dibuje la fórmula estructural de la alanilglicilfenilalanina.

73. Dibuje la fórmula estructural de la leucilmetionilalanilserina.

74. ¿Cuál de las siguientes fórmulas estructurales representa la α-D-glucosa, y cuál la β-D-glucosa?

H, HO, CH_2OH, O, H, H, HO, OH, H, H, OH

H, HO, CH_2OH, O, H, H, HO, OH, OH, H, H

75. ¿Cuál es la función principal del glucógeno en los tejidos animales?

76. ¿Qué polisacárido produce sólo α-D-glucosa al hidrolizarse totalmente?

77. ¿En qué difieren la amilosa y la amilopectina? ¿En qué se parecen? ¿Son similares la amilosa y el glucógeno?

78. Explique por qué los seres humanos pueden utilizar glucógeno para obtener energía pero no celulosa. ¿Por qué las vacas pueden digerir la celulosa?

Preguntas generales

79. Los compuestos A y B tienen la fórmula molecular C_2H_6O. Sus puntos de ebullición son 78.5 °C y −23.7 °C, respectivamente. Use la tabla de grupos funcionales del apéndice E y escriba las fórmulas estructurales y nombres de los dos compuestos.

80. Explique por qué el etanol, CH_3CH_2OH, es soluble en agua en todas proporciones pero el decanol, $CH_3(CH_2)_9OH$, es casi insoluble en agua.

81. El caucho de nitrilo (Buna N) es un copolímero de dos partes de 1,3-butadieno y una parte de acrilonitrilo. Dibuje la unidad repetida de este polímero.

82. ¿Cómo modifica la vulcanización las moléculas del caucho?

83. Escriba la fórmula estructural condensada del 3-etil-5-metil-3-hexanol? ¿Es un alcohol primario, secundario o terciario?

84. Utilizando fórmulas estructurales, escriba una reacción para la hidrólisis de un triglicérido que contiene cadenas de ácidos grasos, cada una de las cuales tiene un total de 16 átomos de carbono.

85. La envoltura plástica que se usa para cubrir alimentos es un termoplástico o un plástico termofijo? Explique.

86. Suponga que un automóvil quema octano puro, C_8H_{18} ($d = 0.692$ g/cm^3).
(a) Escriba la ecuación balanceada para la combustión de octano en aire, formando CO_2 y H_2O.
(b) Si el automóvil tiene una eficiencia de combustible de 32 millas por galón de octano, ¿qué volumen de CO_2 a 25 °C y 1.0 atm se genera cuando el coche realiza un viaje de 10.0 millas?

87. Realice los mismos cálculos que en el problema 86, pero use metanol, CH_3OH ($d = 0.791$ g/cm^3) como combustible. Suponga una eficiencia de 20.0 millas por galón.

88. Muestre estructuralmente por qué el glucógeno forma granos al almacenarse en el hígado pero la celulosa se encuentra en las paredes celulares como láminas.

89. El politetrafluoroetileno (Teflón) se hace tratando primero HF con cloroformo y sometiendo a pirólisis el difluoroclormetano que se obtiene.

$$CHCl_3 + 2\ HF \longrightarrow CHClF_2 + 2\ HCl$$
$$2\ CHClF_2 + \text{calor} \longrightarrow F_2C{=}CF_2 + 2\ HCl$$
$$F_2C{=}CF_2 + \text{catalizador de peróxido} \longrightarrow \text{Teflón}$$

Si quiere preparar 1.0 kg de Teflón, qué masa de cloroformo y HF deberá usar para producir la materia prima, $CHCLF_2$? (Aunque esto no es realista, suponga que cada paso de la reacción tiene un rendimiento del 100%.)

90. El anhídrido propiónico, al igual que el anhídrido acético, es un intermediario importante.
(a) Dibuje la fórmula del anhídrido propiónico.
(b) Dé los productos de reacción de la hidrólisis del anhídrido propiónico.

Aplicación de conceptos

91. Tanto el ácido propanoico como el metanoato de metilo forman puentes de hidrógeno con el agua. Dibuje todas las moléculas de agua que puedan formar tales puentes con estas moléculas. Use líneas punteadas para representar los puentes de hidrógeno.

$CH_3CH_2C(=O)—OH$ (ácido propanoico) $\quad$ $H—C(=O)—O—CH_2CH_3$ (metanoato de metilo)

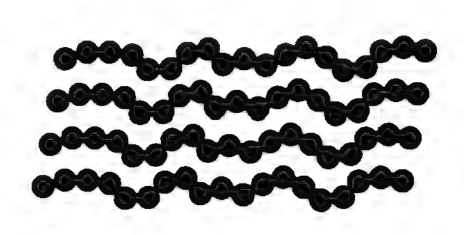
Con base en sus dibujos, ¿cuál deberá ser más soluble en agua, el ácido propanoico o el metanoato de metilo? Explique su razonamiento.

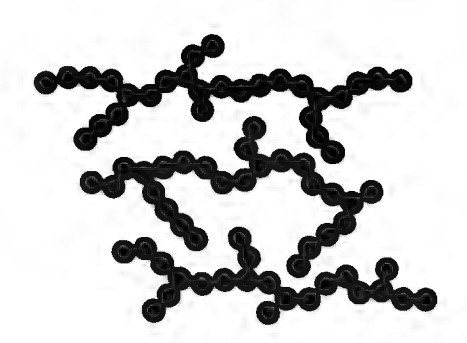
92. Se pueden formar puentes de hidrógeno entre las moléculas de ácido propanoico y las de 1-butanol. Dibuje todas las moléculas de ácido propanoico que puedan formar tales puentes con una de 1-butanol. Dibuje todas las moléculas de 1-butanol que puedan formar tales puentes con una de ácido propanoico. Use líneas punteadas para representar los puentes de hidrógeno.

$CH_3CH_2C(=O)—OH$ (ácido propanoico) $\quad$ $CH_3CH_2CH_2CH_2—OH$ (1-butanol)

Con base en sus dibujos, ¿cuál deberá tener el punto de ebullición más alto, el ácido propanoico o el 1-butanol? Explique su razonamiento.

93. Las ilustraciones que siguen representan dos muestras diferentes de polietileno, ambas con el mismo número de unidades monoméricas. Con base en el concepto de densidad, no de estructura, ¿cuál es polietileno de alta densidad y cúal es de baja densidad? Escriba una explicación breve.





94. ¿Qué monómero formó este polímero?

$$—\underset{CH_3}{C}{=}\underset{H}{C}—\underset{CH_3}{C}{=}\underset{H}{C}—\underset{CH_3}{C}{=}\underset{H}{C}—\underset{CH_3}{C}{=}\underset{H}{C}—\underset{CH_3}{C}{=}\underset{H}{C}—$$

(con H sobre cada segundo carbono y CH_3 bajo cada primer carbono de cada unidad)

95. Dibuje la estructura de una molécula que pueda sufrir una reacción de condensación consigo misma para formar un poliéster. Dibuje un segmento del polímero que contenga por lo menos cinco unidades monoméricas.

96. La columna vertebral de una molécula de DNA es un polímero con unidades alternantes de azúcar (desoxirribosa) y ácido fosfórico unidas por un enlace éster fosfato. Dibuje un segmento del polímero que consiste de al menos dos unidades de azúcar y dos de fosfato. Encierre en un círculo los enlaces éster fosfato.

ácido fosfórico

desoxirribosa

CAPÍTULO

12

Principios de reactividad III: cinética química

La escultura que se muestra aquí está hecha de acero inoxidable, que es principalmente hierro pero también contiene cromo, níquel y otros elementos. Para obtener las propiedades deseadas de un acero inoxidable especial como éste, es necesario regular las proporciones de los diferentes metales de la aleación. • ¿Cómo puede purificarse el níquel antes de usarse en aceros inoxidables especiales? ¿Qué tan rápidas son las reacciones empleadas para purificar el níquel? Éstas y otras preguntas se contestarán en el problema sinóptico al final del capítulo. *(Will y Deni McIntyre/Photo Researchers, Inc.)*

Abra la válvula de un mechero Bunsen en su laboratorio, acerque un fósforo encendido, y se iniciará una reacción de combustión rápida con un ruido como de ráfaga de viento:

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g) \qquad \Delta H^\circ = -802.34\ kJ$$

Pero, ¿qué sucedería si no se acercara un fósforo encendido en la corriente de metano y aire? ¡Nada obvio! A temperatura ambiente la reacción del metano con el oxígeno es tan lenta que los dos reactivos en potencia pueden mezclarse en un matraz tapado y guardarse durante siglos sin que reaccionen.

Las ideas acerca de la termodinámica que tratamos en el capítulo 7 nos llevan a la conclusión de que la combustión del metano debería ocurrir sin un aporte continuo de energía. En la ecuación anterior, tres mol de reactivos gaseosos producen tres mol de productos gaseosos, así que la entropía del sistema casi no cambia. Sin embargo, hay un marcado cambio negativo de entalpía, así que la energía térmica que se transfiere desde el sistema causa un aumento significativo en la entropía del entorno. La entropía del Universo aumenta cuando los reactivos forman productos, y la reacción favorece a los éstos. No obstante, la termodinámica nada nos dice acerca de la gran lentitud de la reacción ni de la necesidad de una flama para iniciarla. Estas observaciones quedan dentro del ámbito de la **cinética química:** el estudio de la velocidad de las reacciones y los caminos de reacomodo en la nanoescala por los cuales átomos y moléculas se transforman de reactivos en productos.

La cinética química es en extremo importante, porque si conocemos la cinética de las reacciones podremos regularlas. Por ejemplo, hemos sabido por experimentos que el metano arde muy rápidamente a temperaturas elevadas, pero que reacciona con extrema lentitud a bajas temperaturas. Esto nos permite controlar la combustión: podemos iniciarla con un fósforo encendido. En la química farmacéutica un problema importante es encontrar fármacos que permanezcan en su forma activa el tiempo suficiente para llegar al lugar del organismo en el que deben actuar. Por consiguiente, es importante saber si un fármaco reaccionará o no con otras sustancias del mismo y qué tan rápida será la reacción. El hecho de que veamos movimiento en una pantalla de televisión depende de la velocidad de las reacciones que ocurren en la retina . En la química ambiental hubo más de una década de controversia acerca de si los clorofluorocarbonos están acabando o no con el ozono estratosférico. Esto en buena parte depende de verificar la sucesión de reacciones por las cuales se produce y se consume ozono en la estratosfera, y en mediciones exactas de la velocidad de esas reacciones. Sus cuidadosos estudios de tales reacciones hicieron a Sherwood Rowland, Mario Molina y Paul Crutzen merecedores al premio Nobel en 1996 (⇐ ***pág. 2***).

Este capítulo trata de todos los factores que afectan la rapidez de las reacciones, las bases para entenderlas en la nanoescala, y su importancia en la sociedad moderna, desde las plantas industriales hasta las células de nuestro organismo.

12.1 VELOCIDAD DE REACCIÓN

Para que una reacción química ocurra, las moléculas de los reactivos deben acercarse para que los átomos puedan intercambiarse o reacomodarse. Los átomos y las moléculas son móviles en la fase gaseosa o en solución, así que las reacciones a menudo se llevan a cabo en una mezcla de gases o entre solutos de una solución. En el caso de una **reacción homogénea,** en la que los reactivos y los productos están todos en la misma fase (por ejemplo en la fase gaseosa o en solución), cuatro factores afectan la velocidad de una reacción.

- Las *propiedades* de los reactivos y los productos, en particular la estructura molecular y los enlaces

(a)

(b)

Figura 12.1 Combustión de polvo de licopodio. (a) Las esporas finamente divididas de este musgo común arden lentamente cuando están en una pila y sólo hay una superficie pequeña expuesta al aire. (b) Cuando la superficie expuesta se incrementa por aspersión del polvo a través de una flama, la combustión es rápida, incluso explosiva. *(C. D. Winters)*

- Las *concentraciones* de los reactivos y a veces de los productos
- La *temperatura* a la que ocurre la reacción
- La presencia de un *catalizador* y, si está presente, su concentración

Muchas reacciones químicas importantes en la industria ocurren en la superficie o la interfaz entre dos fases distintas (sólido y gas, por ejemplo). Éstas se llaman **reacciones heterogéneas.** Su velocidad depende de los factores anteriores y también del área de la superficie en la que ocurren. Por ejemplo, la harina, el almidón de maíz o el polvo de licopodio finamente divididos pueden arder en forma explosiva, mientras que una pila de polvo con mucha menos superficie expuesta al oxígeno del aire es difícil de encender (Figura 12.1). La mucha mayor velocidad de la reacción cuando queda expuesta una superficie más amplia ha sido la causa de explosiones en elevadores de granos, minas de hulla y otras situaciones en las que los combustibles sólidos finamente divididos se exponen al aire y a una chispa o una flama.

Un catalizador (que se describe en la sección 12.8) acelera una reacción pero no sufre cambios químicos.

La **velocidad** de cualquier proceso se expresa como el cambio en alguna cantidad mensurable por unidad de tiempo. La velocidad de un automóvil, por ejemplo, se obtiene midiendo el cambio en su posición, Δp, durante un intervalo de tiempo dado, Δt. Suponga que viaja por una carretera. Si pasa la mojonera de la milla 43 a las 2:00 PM y la mojonera de la milla 153 a las 4:00 PM, $\Delta p = (153 - 43)$ mi $=$ 110 mi y $\Delta t = 2.00$ h. Usted está viajando con una rapidez media de $\Delta p/\Delta t = 55$ mi/h. Al describir reacciones químicas, la **velocidad de reacción** se define como el *cambio en la concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo.* (El tiempo puede medirse en segundos, horas, días o en cualquier unidad que resulte más apropiada para la velocidad de la reacción.) Como ejemplo de medición efectuada en cinética química, considere la figura 12.2, que muestra la reacción de un colorante para formar un producto incoloro. El color desaparece con el tiempo, y su intensidad puede servir para determinar la concentración del colorante.

Recuerde que la letra griega Δ (delta) significa que se midió un cambio en alguna magnitud. Como siempre, Δ significa restar el valor inicial de la cantidad al valor final.

Se usa el cambio de concentración (en lugar del cambio en la cantidad total de reactivo) porque esto hace que la velocidad sea independiente del volumen de la mezcla de reacción.

Como ejemplo práctico, considere lo que le sucede al agente de quimioterapia anticáncer cisplatino, $Pt(NH_3)_2Cl_2$, en presencia de agua.

$$H_2O + Cl{-}\underset{\displaystyle NH_3}{\overset{\displaystyle NH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Pt}}}}{-}Cl \longrightarrow H_2O{-}\underset{\displaystyle NH_3}{\overset{\displaystyle NH_3}{\underset{|}{\overset{|}{Pt^+}}}}{-}Cl + Cl^-$$

Uno de los iones Cl^- unidos al ion Pt^{2+} central puede ser sustituido por una molécula de agua. La rapidez con que esto ocurre se obtiene midiendo la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ al principio y al final de un intervalo de tiempo. Por ejemplo, si se

Figura 12.2 Desaparición de un colorante. El colorante azul para alimentos, en solución acuosa, está reaccionando con blanqueador que lo convierte en un producto incoloro. Con el tiempo, la intensidad del color de la solución disminuye y finalmente el color desaparece. La velocidad de la reacción podría determinarse midiendo simultáneamente la intensidad del color y el tiempo, y repitiendo muchas veces la medición durante el curso de la reacción. La concentración del colorante podría calcularse a partir de la intensidad del color, y podríamos trazar una gráfica de la concentración en función del tiempo. (Para mayor claridad se han omitido las moléculas de disolvente y de los productos de reacción en los diagramas en nanoescala.) *(C. D. Winters)*

Obviamente es importante conocer algo acerca de la velocidad con que Cl^- es sustituido por agua en el cisplatino. Si reacciona rápidamente, el fármaco se convertirá en una sustancia distinta tan pronto como se le coloque en el entorno acuoso del cuerpo humano. La actividad percibida del fármaco bien podría deberse a la sustancia recién formada. En otros casos, un fármaco (y su actividad) pueden destruirse por una reacción química que lo convierte en otra cosa antes de que pueda llegar al sitio en el que desempeña su función.

Los corchetes alrededor de la fórmula molecular de un compuesto indican la concentración del compuesto, que generalmente se mide en moles por litro (**pág. 198**).

mide la concentración de cisplatino en un tiempo t_1 y se repite la medición en el tiempo t_2, la rapidez de la reacción podrá darse como el número de moles de cisplatino por litro consumidos por unidad de tiempo, así:

$$\text{Velocidad de cambio de}[Pt(NH_3)_2Cl_2] = \frac{\text{cambio en la concentración de } Pt(NH_3)_2Cl_2}{\text{tiempo transcurrido}}$$

$$= \frac{\Delta[Pt(NH_3)_2Cl_2]}{\Delta t} = \frac{\{[Pt(NH_3)_2Cl_2] \text{ en } t_2\} - \{[Pt(NH_3)_2Cl_2] \text{ en } t_1\}}{t_2 - t_1}$$

En la figura 12.3 se muestra una gráfica de la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ medida experimentalmente, en función del tiempo.

Los datos de la figura 12.3 pueden servir para calcular la velocidad media durante cualquier periodo de la reacción. Por ejemplo, después de los primeros 100 min de reacción, la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ ha bajado de 0.0100 M a 0.0084 M.

$$\text{Velocidad de cambio de } [Pt(NH_3)_2Cl_2] = \frac{\Delta[Pt(NH_3)_2Cl_2]}{\Delta t} = \frac{(0.0084 - 0.0100)\text{ mol/L}}{(100. - 0.)\text{ min}}$$

$$= -\frac{0.0016\text{ mol/L}}{100.\text{ min}} = -1.6 \times 10^{-5}\text{ mol/L}\cdot\text{min}$$

donde el signo *negativo* indica que la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ está *disminuyendo*. Por convención se define la velocidad de reacción de modo que siempre sea positiva. Cuando una velocidad se expresa en términos de $\Delta[\text{reactivo}]/\Delta t$, que es una

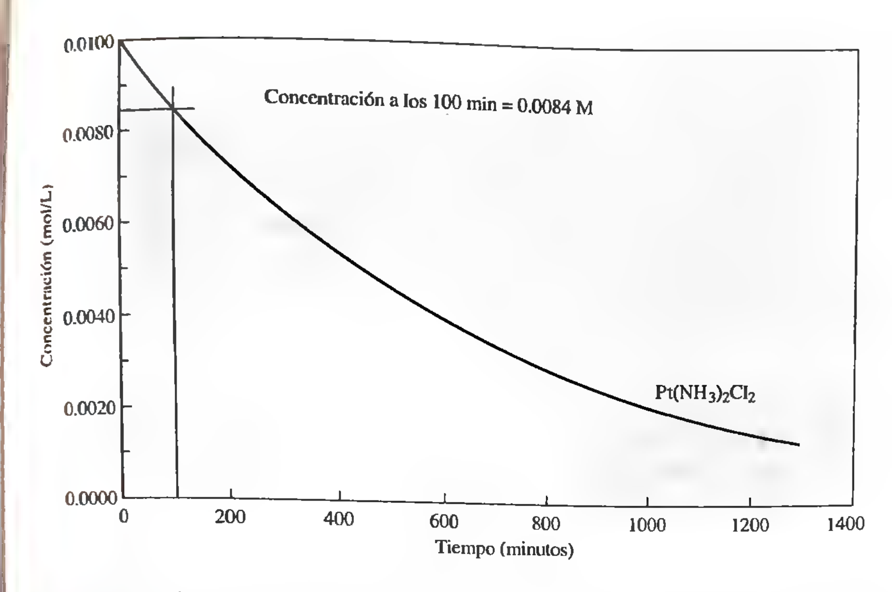
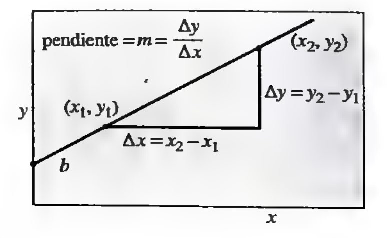


Figura 12.3 Datos de concentración/tiempo para una reacción. Se traza una gráfica de la concentración medida en forma experimental de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ en función del tiempo durante la reacción en la que Cl^- es sustituido por H_2O en solución acuosa.

cantidad negativa, siempre se usa un signo menos para hacer que la velocidad sea positiva. Así pues, en este caso,

$$\text{Velocidad de reacción} = -\Delta[Pt(NH_3)_2Cl_2]/\Delta t = 1.6 \times 10^{-5}\ \text{mol/L·min}$$

Observe también que como el cálculo de la velocidad implica dividir una diferencia de concentración entre una diferencia de tiempo, las unidades de rapidez de reacción son unidades de concentración divididas entre unidades de tiempo, en este caso mol/L divididas entre min.



Pendiente y ordenada al origen. Gráfica de la ecuación $y = mx + b$, que tiene pendiente m y ordenada al origen b.

Ejercicio 12.1 Velocidad de reacción

De la figura 12.3, obtenga los datos necesarios y calcule la velocidad media de la reacción del cisplatino para cada uno de estos periodos: (a) de 600 a 800 min; (b) de 1100 a 1300 min; (c) de 200 a 1200 min. Compare sus resultados. Trate de entender cualesquier diferencias que encuentre, y escriba una explicación para un amigo que esté tomando este curso.

Sus resultados del ejercicio 12.1 deberán haber sido diferentes para cada intervalo de tiempo, y las velocidades calculadas para concentraciones más bajas de cisplatino deberán haber sido menores. Esto sucede porque la velocidad de esta reacción disminuye a medida que baja la concentración del reactivo cisplatino. Es decir, la velocidad de una reacción cambia con el tiempo, así que es importante cuándo y durante cuánto tiempo se mide. En el caso de la que corresponde a una concentración dada de cisplatino, el valor promedio debe calcularse a lo largo de un intervalo de tiempo muy corto: desde casi antes hasta casi después de alcanzarse esa concentración de cisplatino en la curva de la figura 12.3. Por ejemplo, para calcular la velocidad con que el cisplatino está desapareciendo cuando su concentración es de 0.0084 M, necesitaría medir concentraciones en tiempos justo antes y justo después de transcurridos 100 min después del inicio de la reacción y calcular la tasa como se hizo antes. Una velocidad calculada de esta manera se denomina *instantánea* para distinguirla de la velocidad *media* que se calcula para un intervalo de tiempo más largo. Para una concentración dada del mismo reactivo en las mismas condiciones de temperatura y concentración de las demás especies, la velocidad instantánea siempre es la misma; es la pendiente de la curva en el punto correspondiente a la concentración especificada.

Si sabe de cálculo, podrá reconocer que en el límite de intervalos de tiempo muy pequeños $D[Pt(NH_3)_2Cl_2]/\Delta t$ se hace igual a la derivada de la concentración respecto al tiempo. Es decir,

$$\lim_{\Delta t \to 0} \frac{\Delta[Pt(NH_3)_2Cl_2]}{\Delta t} = \frac{d[Pt(NH_3)_2Cl_2]}{dt}$$

Esto también significa que podemos obtener la velocidad de reacción en cualquier instante a partir de la pendiente (en ese instante) de la tangente a una curva de concentración contra tiempo, como la de la figura 12.3.

Ejercicio 12.2 Velocidad instantánea

Es posible determinar velocidades instantáneas para la reacción del agua con cisplatino a diferentes concentraciones calculando la pendiente de la curva de la figura 12.3 en diferentes concentraciones. Las velocidades son (a) 11.8×10^{-6} M/min a 0.0080 M; (b) 8.85×10^{-6} M/min a 0.0060 M; (c) 5.90×10^{-6} M/min a 0.0040 M; (d) 4.42×10^{-6} M/min a 0.0030 M; y (e) 2.95×10^{-6} M/min a 0.0020 M. Examine estos valores. ¿Qué relación hay entre (a) y (c)? ¿Entre (b) y (d)? ¿Entre (c) y (e)? ¿Qué le dice esto acerca de cómo cambia la velocidad de reacción con la concentración de cisplatino?

12.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA VELOCIDAD DE REACCIÓN

La velocidad de la mayor parte de las reacciones cambia cuando cambian las concentraciones de los reactivos, como vimos con la reacción del cisplatino. En la figura 12.4 se muestra otro ejemplo. La reacción entre el aluminio metálico y el hidróxido de sodio acuoso para producir hidrógeno gaseoso

$$2\ Al(s) + 6\ H_2O(\ell) + 2\ NaOH(ac) \longrightarrow 2\ NaAl(OH)_4(ac) + 3\ H_2(g)$$

es visiblemente mayor en NaOH 6 M que en NaOH 1 M. Una meta del estudio de la cinética es averiguar si una reacción se acelera o no cuando se incrementa la concentración de un reactivo y, si lo hace, qué tanto.

Figura 12.4 Reacción del aluminio con hidróxido de sodio acuoso. La velocidad de la reacción del aluminio con NaOH acuoso depende de la concentración de la base. Con NaOH diluido la reacción es lenta (*izquierda*), pero es más rápida en NaOH más concentrado (*derecha*). (En ambos casos la temperatura y el área superficial del aluminio son las mismas, así que la diferencia en la velocidad tiene que deberse a la concentración de la base.) *(C. D. Winters)*

Ley de la velocidad

El efecto de la concentración de un reactivo sobre la velocidad puede determinarse realizando varios experimentos en los que la concentración de ese reactivo se varía sistemáticamente (y la temperatura se mantiene constante). O bien, puede hacerse un solo experimento en el que la concentración se determina continuamente en función del tiempo. Un ejemplo de esto último son los datos para el cisplatino de la figura 12.3, que analizamos en el ejercicio 12.2. Usted deberá haber descubierto que si la concentración de cisplatino se duplica, la velocidad de reacción también se duplica. Si la concentración de cisplatino se reduce a la mitad, la velociodad también se reduce a la mitad. Esto lleva a la expresión

Rapidez de reacción $\propto [Pt(NH_3)_2Cl_2]$ (donde el símbolo $\propto$ significa “proporcional a”)

que dice que la velocidad es directamente proporcional a la concentración de uno de los reactivos, cisplatino.

Esta misma relación entre la concentración de un reactivo y la velocidad de reacción se puede expresar como ecuación incluyendo una constante de proporcionalidad, k. Una ecuación semejante se denomina **ecuación de velocidad** o **ley de velocidad**. Para la reacción del cisplatino, la ecuación es

$$\text{Velocidad de reacción} = k[Pt(NH_3)_2Cl_2]$$

La constante de proporcionalidad, k, se llama **constante de velocidad,** la cual es independiente de la concentración, pero en general aumenta al subir la temperatura. La constante de velocidad sólo aplica a la reacción específica que se está estudiando, no a cualquier otra. Por ello, debe darse la ecuación de la reacción junto con la constante de velocidad.

Determinación de la ley de velocidad a partir de la velocidad inicial

La relación entre velocidad y concentración (la ley de velocidad) se debe determinar experimentalmente. Una forma de hacerlo se ilustró en el ejercicio 12.2, pero es difícil determinar velocidades a partir de tangentes a una curva como la de la figura 12.3. Otra forma consiste en medir la velocidad inicial. La **velocidad inicial** de una reacción es la instantánea determinada justo al principio de la reacción. Las velocidades iniciales son útiles porque generalmente es posible determinar las concentraciones de los reactivos en las soluciones o gases antes de mezclarse, y esto permite determinar la velocidad que corresponde a concentraciones específicas. Entonces se pueden efectuar varios experimentos en los que se varían las concentraciones iniciales, aplicando la misma idea que se usó en el ejercicio 12.2. Por lo regular es recomendable determinar la velocidad inicial calculando $-\Delta[\text{reactivo}]/\Delta t$ después de que se ha consumido no más del 2% del reactivo limitante. Una ventaja de la medición de velocidades iniciales es que, a medida que una reacción avanza se forman más y más productos. En algunos casos los productos pueden alterar esa velocidad; la comparación de las velocidade iniciales con las velocidades cuando hay productos presentes puede revelar este tipo de complicaciones.

Por ejemplo, considere la reacción de una base con acetato de metilo, un éster (***pág. 481***) que se usa como disolvente industrial. La reacción produce ion acetato y metanol.

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O^- + CH_3OH$$

acetato de metilo — ion hidróxido — ion acetato — metanol

Para regular el efecto de la temperatura sobre la velocidad, se realizaron varios experimentos a la misma temperatura:

	Concentraciones iniciales		
Experimento	**$[CH_3COOCH_3]$**	**$[OH^-]$**	**Velocidad inicial (mol/L·s)**
1	0.050 M	0.050 M	0.00034
	↓ sin cambio	↓ × 2	↓ × 2
2	0.050 M	0.10 M	0.00069
	↓ × 2	↓ sin cambio	↓ × 2
3	0.10 M	0.10 M	0.00137

Estudie la tabla con detenimiento. Deberá ver que la velocidad inicial se duplicó cuando se duplicó la concentración inicial de CH_3COOCH_3 o bien de OH^-, siempre que la concentración del otro reactivo se conservó sin cambio. Estas duplicaciones en su valor muestran que la de reacción es directamente proporcional a las concentraciones de ambos reactivos. Es decir, la velocidade de una reacción es proporcional al *producto* de las dos concentraciones, y la ecuación es

$$\text{Velocidad de reacción} = k[CH_3COOCH_3][OH^-]$$

Esta ecuación nos dice también que al duplicar en forma simultánea ambas concentraciones, la velocidad se cuadruplicaría, como se deduce de los resultados de los experimentos 1 al 3. ¿Qué sucedería si una concentración se duplica y la otra se reduce a la mitad? La ecuación nos indica que en este caso, la velocidad permanece inalterable, ¡y eso es lo que sucede!

Una vez que hemos conocido la ley de velocidad de reacción se puede calcular el valor de la constante k, la constante de velocidad, para ello nos basta sustituir los datos obtenidos de la velocidad de reacción y concentración en algunos de los experimentos. Por ejemplo, se puede obtener un valor de k para la reacción entre el acetato de metilo y el ion hidróxido a partir de los datos del primer experimento,

$$\text{Velocidad de reacción} = 0.00034 \text{ mol/L·s} = k(0.050 \text{ mol/L})(0.050 \text{ mol/L})$$

$$k = \frac{0.00034 \text{ mol/L·s}}{(0.050 \text{ mol/L})\ (0.050 \text{ mol/L})} = 0.14 \text{ L/mol·s}$$

Se puede obtener un mejor valor de k para cada experimento si usamos todos los datos experimentales a nuestra disposición para calcular el valor de k para cada experimento y después obtener un valor global promedio.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.1 Ecuación de la velocidad de reacción

Se midió la velocidad inicial para la reacción del monóxido de nitrógeno con oxígeno

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

a 25 °C comenzando con diversas concentraciones de NO y O_2. Se obtuvieron estos datos:

Experimento	Concentraciones iniciales (mol/L)		Velocidad inicial (mol/L·s)
	[NO]	$[O_2]$	
1	0.020	0.010	0.028
2	0.020	0.020	0.057
3	0.020	0.040	0.114
4	0.040	0.020	0.227
5	0.010	0.020	0.014

Con base en estos datos, determine la ecuación de velocidad. ¿Qué valor tiene la constante de velocidad k?

Respuesta Velocidad = $k[O_2]\ [NO]^2$; $k = 7.1 \times 10^3\ L^2/mol^2·s$

Explicación En los primeros tres experimentos la concentración de NO es constante mientras que la de O_2 aumenta de 0.010 a 0.020 a 0.040 mol/L. Cada vez que $[O_2]$ se duplica, la velocidad inicial también se duplica. Por ejemplo, cuando $[O_2]$ se duplica de 0.020 a 0.040 mol/L, la velocidad inicial se duplica de 0.057 a 0.114 mol/L·s. Esto implica que la velocidad inicial es directamente proporcional a $[O_2]$.

En los experimentos 2, 4 y 5, $[O_2]$ es constante mientras que [NO] varía. Del experimento 2 al 4 [NO] se duplica, pero la velocidad inicial aumenta en un factor de 4, o sea 2^2.

$$\frac{\text{Velocidad en el exp. 4}}{\text{Velocidad en el exp. 2}} = \frac{0.227 \text{ mol/L·s}}{0.057 \text{ mol/L·s}} = \frac{4}{1} = \frac{2^2}{1}$$

Este mismo resultado se obtiene del experimento 5 al 2, lo cual nos indica que la velocidad inicial es proporcional al *cuadrado* de [NO]. Por tanto, la ecuación es

$$\text{Velocidad} = k[O_2][NO]^2$$

Podemos obtener un valor para la constante de velocidad k en el experimento 1; por ejemplo,

$$\text{Velocidad} = 0.028 \text{ mol/L·s} = k(0.010 \text{ mol/L})(0.020 \text{ mol/L})^2$$

$$k = \frac{0.028 \text{ mol/L·s}}{(0.010 \text{ mol/L})(0.020 \text{ mol/L})^2} = 7.0 \times 10^3 \text{ L}^2/\text{mol}^2\text{·s}$$

Para obtener un mejor valor, calculamos k para cada experimento y luego promediamos los valores para obtener $k = 7.1 \times 10^3$ $L^2/mol^2·s$, que puede servir para calcular la velocidad con cualquier juego de concentraciones de NO y O_2 a 25 °C.

Práctica de resolución de problemas 12.1

La constante de velocidad k es de 0.88/h para la reacción

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow [Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl]^+ + Cl^-$$

y la ecuación es: velocidad de reacción = $k[Pt(NH_3)_2Cl_2]$; o sea la velocidad es directamente proporcional a $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$. Calcule el valor de la velocidad de reacción inicial cuando la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ es de 0.020 M. Calcule la velocidad cuando la concentración ha disminuido a la mitad de este valor. Informe sus resultados en mol/L·s.

12.3 LEY DE VELOCIDAD Y ORDEN DE REACCIÓN

Para muchas reacciones (pero no para todas), la ecuación de velocidad tiene la forma general

$$\text{Velocidad de reacción} = k[A]^m[B]^n \ldots$$

donde las concentraciones de las sustancias, [A], [B], . . . se elevan a las potencias m, n, . . . Las sustancias A, B, . . . que intervienen en semejante ley de velocidad podrían ser reactivos, productos o catalizadores. Los exponentes m, n, . . . suelen ser números enteros positivos pero también pueden ser números negativos o fraccionarios. Estos exponentes definen el **orden** de la reacción. Si m es 1, por ejemplo, la reacción es de primer orden respecto a A; si n es 2, la reacción es de segundo orden respecto a B. La suma de m y n (más los exponentes de cualesquiera otros términos de concentración) da el **orden de reacción global.** (La reacción del ejemplo de resolución de problemas 12.1 se describe como de primer orden respecto a O_2, de segundo orden respecto a NO y de tercer orden global.) Un punto muy importante que debemos recordar es que *los efectos que tienen cambios en las concentraciones sobre la velocidad, los cuales quedan resumidos en la ecuación de la velocidad, así como los órdenes de reacción, se deben determinar experimentalmente, no se pueden predecir a partir de los coeficientes estequiométricos de la ecuación química balanceada.*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.2 Orden de reacción y ley de velocidad

Determine el orden para cada reactivo y el orden global para cada una de las reacciones y para las ecuaciones de la velocidad, determinadas en forma experimental que se dan enseguida.

(a) $2\,H_2O_2 \rightarrow 2\,H_2O + O_2$
Velocidad = $k[H_2O_2]$

(b) $14\,H_3O^+ + 2\,HCrO_4^- + 6\,I^- \rightarrow 2\,Cr^{3+} + 3\,I_2 + 22\,H_2O$
Velocidad = $k[HCrO_4^-][I^-]^2[H_3O^+]^2$

(c) *cis*-2-buteno → *trans*-2-buteno (con una concentración catalítica de I_2 presente)
Velocidad = k[*cis*-2-butene]$[I_2]^{1/2}$

Respuesta (a) Primer orden respecto a H_2O_2, primer orden global. (b) Primer orden respecto a $HCrO_4^-$, segundo orden respecto a I^-, segundo orden respecto a H_3O^+ y quinto orden global. (c) Primer orden respecto a *cis*-2-buteno, orden $\frac{1}{2}$ en I_2 y orden global 1.5.

Explicación

(a) La ecuación de velocidad tiene un solo término elevado a la primera potencia, así que la reacción es de primer orden respecto a H_2O_2 y de primer orden global.

(b) La ecuación de velocidad contiene tres términos. Puesto que el término $HCrO_4^-$ está elevado a la primera potencia, la reacción es de primer orden respecto a $HCrO_4^-$. Los otros dos términos están elevados al cuadrado, así que la reacción es de segundo orden respecto a I^- y de segundo orden respecto a H_3O^+. La suma de los exponentes da cinco, así que la reacción es de quinto orden global.

(c) En este caso la velocidad de reacción depende de la concentración del reactivo y también de la raíz cuadrada (potencia $\frac{1}{2}$) de la concentración de un catalizador, I_2. Por tanto, la reacción es de primer orden respecto a *cis*-2-buteno, de orden $\frac{1}{2}$ en I_2 y de orden global de 1.5.

Práctica de resolución de problemas 12.2

La ecuación de velocidad para la reducción de NO a N_2 con hidrógeno es

$$2\ NO(g) + 2\ H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$
$$\text{Velocidad de reacción} = k[NO]^2[H_2]$$

(a) ¿Qué orden tiene la reacción respecto a NO? ¿Respecto a H_2?

(b) Suponga que triplica la concentración de NO y simultáneamente reduce la concentración de H_2 en un factor de ocho. ¿La reacción será más rápida o más lenta en las nuevas condiciones?

Ley integrada de la velocidad

Otra estrategia para determinar en forma experimental la ley de velocidad y su constante para una reacción consiste en usar los métodos del cálculo para deducir la llamada ley integrada de la velocidad. Por ejemplo, supongamos que tenemos una reacción general

$$A \longrightarrow \text{productos}$$

Si la ley de velocidad incluye potencias de la concentración del reactivo, podemos escribir la ecuación así:

$$\text{Velocidad} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^m$$

donde m es el orden de la reacción, que ya definimos. La ley integrada de la velocidad depende del valor de m, y en la tabla 12.1 se dan los resultados para valores de m desde cero hasta dos.

TABLA 12.1 Leyes integradas de la velocidad

Orden	Velocidad	Ecuación integrada de la velocidad*	Gráfica de línea recta	Pendiente de la gráfica	Unidades de k
0	$k[A]^0 = k$	$[A] = -kt + [A]_0$	$[A]$ *vs.* t	$-k$	conc/tiempo
1	$k[A]$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\ln[A]$ *vs.* t	$-k$	1/tiempo
2	$k[A]^2$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$\frac{1}{[A]}$ *vs.* t	k	1/conc·tiempo

*En esta tabla $[A]_0$ indica la concentración inicial de la sustancia A, es decir, la concentración de A en $t = 0$, el tiempo en el que se inició la reacción.

La información de la tabla 12.1 puede servir para analizar datos de concentración/tiempo similares a los que se muestran gráficamente en la figura 12.3. Cada una de las tres ecuaciones de rapidez integradas que se dan en la tabla es la ecuación de una recta, $y = mx + b$, donde m es la pendiente y b es la ordenada al origen. Por ejemplo, la ecuación de rapidez integrada para una reacción de primer orden es

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$$
$$y = m\,x + b$$

donde ln[A] corresponde a y, $-k$ corresponde a m, t corresponde a x y $\ln[A]_0$ corresponde a b. Si la reacción es realmente de primer orden, una gráfica de ln[A] en el eje vertical (y) contra t en el eje horizontal (x) deberá ser una línea recta. Si la gráfica es una recta, será prueba de que la reacción es de primer orden.

Así, para determinar el orden de una reacción podemos recolectar datos de concentración/tiempo y elaborar las tres gráficas que se describen en la tabla 12.1. Sólo una de las gráficas (o tal vez ninguna) será una línea recta. Si una lo es, indicará el orden. La pendiente de la línea recta puede obtenerse como se explicó antes *(← pág. 515)*, y la constante de velocidad se puede calcular a partir de la pendiente como se indica en la tabla 12.1. Las unidades de la constante de velocidad pueden variar dependiendo del orden de la reacción. Las unidades apropiadas se indican en la última columna de la tabla 12.1.

En una figura al margen previa de este capítulo *(← pág. 515)* se dio un ejemplo de la pendiente de una curva y de la obtención de su valor numérico. Los logaritmos naturales, como ln[A], se repasan en el apéndice B.3.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.3 Orden y construcción de velocidades con la ley de velocidad integrada

Los datos que siguen se obtuvieron para la descomposición del peróxido de hidrógeno acuoso a 20 °C.

$$2\ H_2O_2(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + O_2(g)$$

Use el método de ley de velocidad integrada para obtener el orden de la reacción y la constante de velocidad.

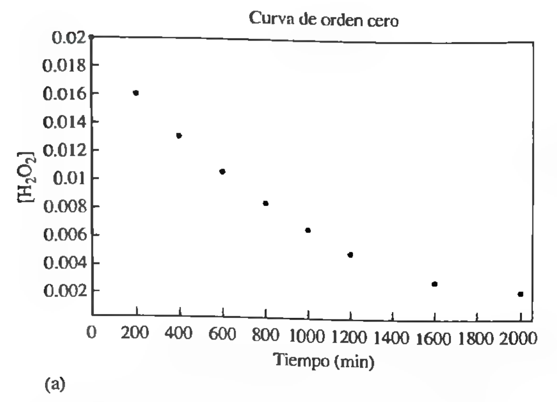
Tiempo (min)	$[H_2O_2]$ (mol/L)	Tiempo (min)	$[H_2O_2]$ (mol/L)
0	0.0200	1000	0.0069
200	0.0160	1200	0.00535
400	0.0131	1600	0.0037
600	0.0106	2000	0.0024
800	0.0086		

Respuesta La reacción es de primer orden respecto a H_2O_2; $k = 1.06 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$.

Explicación En la figura 12.5 (página siguiente) se muestran las gráficas de orden 0, 1 y 2. Es evidente que las gráficas de orden 0 y 2 son curvas, mientras que la de primer orden es una línea recta. Por tanto, la reacción debe ser de primer orden. A partir de la línea se puede calcular la pendiente utilizando los puntos que se marcan con círculos huecos:

$$\text{Pendiente} = \frac{[-5.82 - (-4.02)]}{(1800 - 100)} = -1.06 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$$

La pendiente de $-1.06 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$ es la función negativa de la constante de velocidad (véase la Tabla 12.1), lo que implica que $k = 1.06 \times 10^{-3}\ \text{min}^{-1}$. Las unidades son 1/min (por minuto), lo cual corresponde a la recíproca de tiempo que se indican en la tabla 12.1 para una constante de velocidad de primer orden.



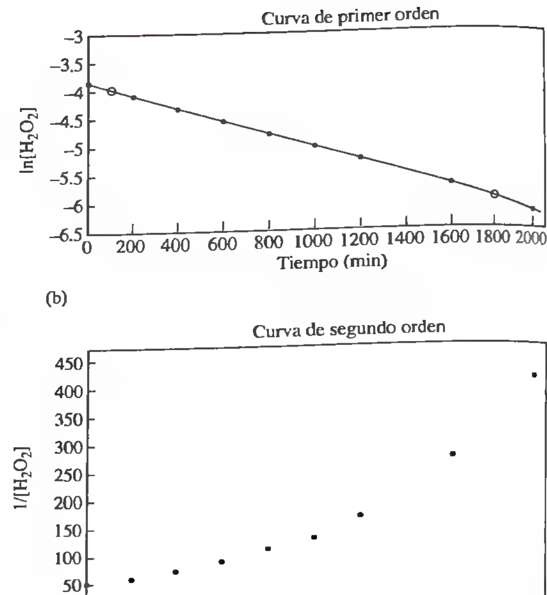


Figura 12.5 Gráficas de ley integrada para la reacción de H_2O_2. Curvas de (a) orden cero, (b) primer orden y (c) segundo orden para la reacción de descomposición del peróxido de hidrógeno en solución acuosa a 20 °C.

Práctica de resolución de problemas 12.3

Los siguientes datos de concentración/tiempo se obtuvieron para la reacción de cisplatino con agua. Determine el orden de la reacción y la constante de velocidad. ($[H_2O]$ es constante.)

Tiempo (min)	[cisplatino] (mol/L)	Tiempo (min)	[cisplatino] (mol/L)
0	0.01000	1000	0.00230
200	0.00745	1200	0.00171
400	0.00555	1600	0.00095
600	0.00414	2000	0.00053
800	0.00309		

12.4 UNA PERSPECTIVA EN NANOESCALA: REACCIONES ELEMENTALES

Las observaciones experimentales en la nanoescala revelan que las concentraciones de los reactivos, la temperatura y los catalizadores pueden afectar la velocidad de reacción. Pero, ¿cómo podemos interpretar tales observaciones en términos de modelos en la nanoescala? La *teoría cinético-molecular de la materia*, que se introdujo en la sección 1.5 (⇐ ***pág. 10***) y las ideas acerca de la estructura molecular que se

desarrollaron en el capítulo 10 ofrecen una buena base para entender la forma en que los átomos y moléculas se mueven y cómo se forman y rompen enlaces químicos durante el muy breve tiempo que toma a las moléculas de reactivos convertirse en moléculas de productos.

Según la teoría cinético-molecular, las moléculas están en constante movimiento aleatorio. En un gas o en un líquido, las moléculas chocan unas con otras, mientras que en un sólido vibran alrededor de posiciones específicas. Las moléculas también giran, se flexionan o vibran a lo largo o alrededor de los enlaces que mantienen unidos a los átomos. Estos movimientos producen las transformaciones de las moléculas que tienen lugar durante las reacciones químicas. Sucede que sólo hay dos tipos importantes de transformaciones moleculares. La primera se refiere a una sola molécula que tiene tanta energía que el acomodo de los átomos puede cambiar fácilmente para dar origen a una nueva molécula. Esto podría significar la ruptura de un enlace y la formación de dos moléculas nuevas, o bien la reacomodación de una estructura a la de un isómero para dar otra. El segundo tipo de reacción ocurre cuando dos moléculas chocan con suficiente energía y con la orientación correcta: se pueden romper los enlaces existentes y formarse nuevas uniones. Esto puede dar como resultado la combinación de las dos moléculas en una nueva, más grande, o bien la formación de dos nuevas moléculas a partir de las originales.

La teoría cinético-molecular se introdujo en la sección 1.5 (← **pág. 10**) y fue la base de muchas de las explicaciones de los capítulos 6 y 7. Las vibraciones de las moléculas dan lugar a los espectros de infrarrojo que vimos en la sección 10.7 (← **pág. 436**).

Todas las reacciones químicas se pueden entender en términos de reacciones simples como las que acabamos de describir. A partir de estas combinaciones puede haber reacciones muy complicadas, así como es posible obtener compuestos muy complicados a partir de elementos qímicos. Por ejemplo, se necesitan cientos de tales reacciones para entender la forma en que se produce la contaminación del aire en una ciudad como Los Ángeles, o para comprender por qué los clorofluorocarbonos pueden agotar el ozono estratosférico. A semejanza de los elementos químicos que son los bloques de construcción de las sustancias, las reacciones a nanoescala más sencillas reciben el nombre de **reacciones elementales.** La ecuación de una reacción elemental muestra exactamente qué moléculas, átomos o iones participan en la reacción. En las dos secciones que siguen describiremos los dos tipos importantes de reacciones elementales.

Reacciones unimoleculares

Decimos que una reacción elemental es **unimolecular** si el reacomodo de la estructura de una sola molécula produce la molécula o moléculas producto. Un ejemplo de reacción unimolecular es la conversión de *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno:

$$\begin{matrix} H_3C & & CH_3 \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix}\ (g) \longrightarrow \begin{matrix} H_3C & & H \\ & C{=}C & \\ H & & CH_3 \end{matrix}\ (g)$$

cis-2-buteno   *trans*-2-buteno

Esta ecuación dice que la reacción es la transformación de una molécula de *cis*-2-buteno en una de *trans*-2-buteno. La diferencia entre estas dos moléculas, que son estereoisómeros *cis-trans* (← ***pág. 372***), radica en la orientación de los grupos metilo. En la estructura *cis* esos grupos están en el mismo lado del doble enlace, y en la *trans*, en lados opuestos. Si pudiéramos sujetar un extremo de la molécula y torcerlo 180° sobre el eje del doble enlace, obtendríamos la otra molécula. Por tanto, una hipótesis razonable es que el camino molecular por el cual el *cis*-2-buteno se convierte en *trans*-2-buteno es que hay una torsión de la molécula en el doble enlace. El ángulo

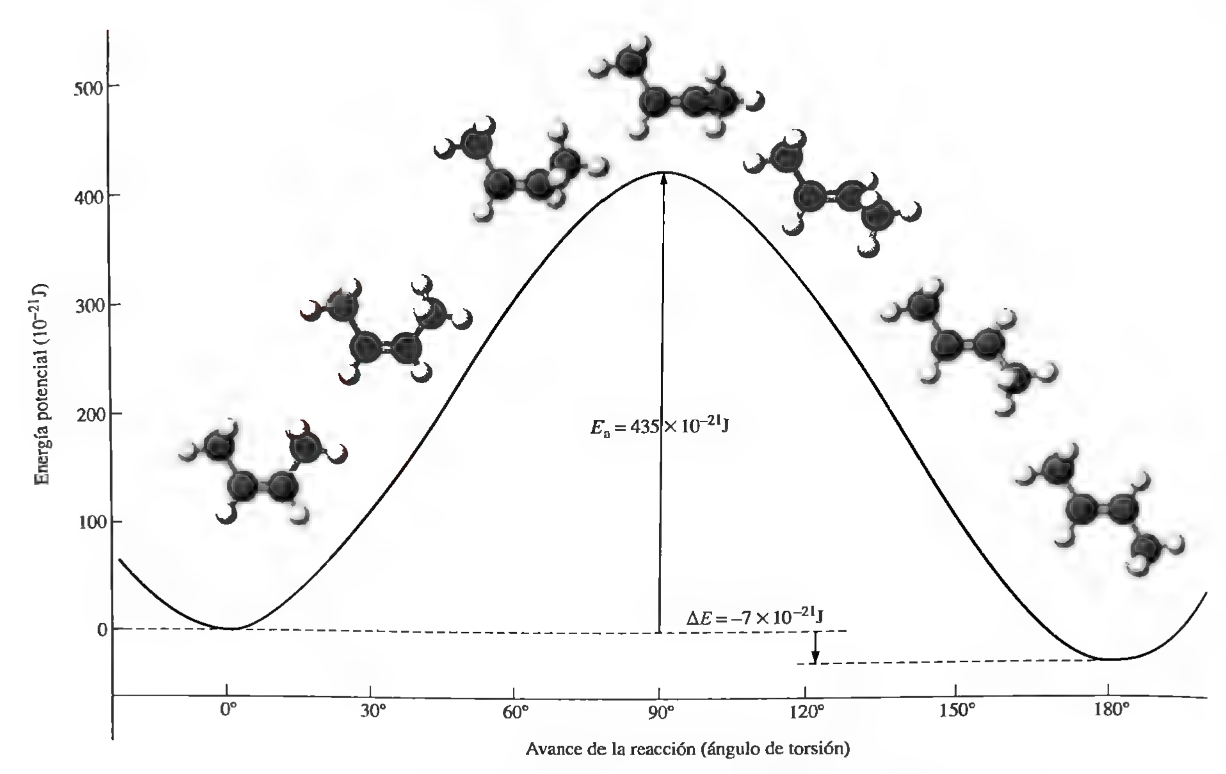


Figura 12.6 Perfil de energía para la conversión de *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno. El doble enlace entre los dos átomos de C centrales es rígido y se resiste a la torsión. Sin embargo, si la molécula tiene suficiente energía, un extremo puede torcerse respecto al otro. Cuando el ángulo entre los extremos de la molécula es de 90°, la energía potencial ha aumentado en 435×10^{-21} J. Una molécula de *cis*-2-buteno debe tener al menos esta cantidad de energía para poder torcerse más allá de los 90° hasta los 180°, lo que la convertiría en *trans*-2-buteno. La estructura torcida 90° en la parte superior del perfil se denomina estado de transición o complejo activado. El avance de la reacción se mide por el ángulo de torsión.

de torsión mide el avance de la reacción en la nanoescala. Cuanto mayor es el ángulo, menos se parece la molécula al *cis*-2-buteno y más se parece al *trans*-2-buteno, hasta que llega a ser un ángulo de 180°.

Semejante torsión requiere que la molécula de reactivo tenga suficiente energía. Los enlaces químicos son como resortes: se pueden estirar, torcer y flexionar, pero esto eleva su energía potencial. Por ello, parte de su energía cinética se debe convertir en energía potencial cuando un extremo de la molécula de *cis*-2-buteno se tuerce respecto al otro, tal como sucedería al torcer un resorte. A temperatura ambiente la mayor parte de las moléculas no tiene suficiente energía cinética como para torcerse tanto que el *cis*-2-buteno se transforme en *trans*-2-buteno. Por ello, el *cis*-2-buteno puede mantenerse en un matraz sellado a temperatura ambiente durante mucho tiempo sin que se forme una cantidad apreciable de *trans*-2-buteno. Sin embargo, si se eleva la temperatura cada vez más moléculas tendrán suficiente energía para reaccionar, y la reacción será más y más rápida.

Puesto que las moléculas son muy pequeñas, la energía requerida para torcer una molécula de *cis*-2-buteno también es muy pequeña. Sin embargo, si quisiéramos torcer un mol de las moléculas, todas a la vez, necesitaríamos mucha energía. La energía que se requiere para llegar a la cima de la "colina" suele informarse por mol de moléculas, es decir, como $(435 \times 10^{-21}$ J/molécula$)\cdot(6.022 \times 10^{23}$ moléculas/mol$)$ = 262 kJ/mol.

La figura 12.6 muestra una gráfica de energía potencial contra ángulo de torsión en el *cis*- y *trans*-2-buteno. La energía potencial es 435×10^{-21} J más alta cuando un extremo de una molécula de *cis*-2-buteno se tuerce 90° respecto a la molécula pla-

(*El texto continúa en la pag. 526.*)

PRÁCTICA QUÍMICA

Cinética y visión

La visión no es un proceso instantáneo. Debe pasar cierto tiempo después de apagarse una luz brillante para que dejemos de ver su imagen. El destello de una cámara nos ciega durante un rato aunque haya brillado sólo un instante. Algunas fuentes de luz destellan una y otra vez con tal rapidez que no lo notamos porque lo ojos siguen percibiendo las imágenes hasta que las fuentes se apagan. No obstante, si logramos enfocar una fuente así en diferentes partes de la retina en diversos instantes podremos ver si está destellando o no. Véamos cómo.

Consiga un espejo pequeño que pueda sostener fácilmente con la mano. Ahora utilícelo para reflejar hacia el ojo la imagen de una bombilla incandescente. Usted deberá colocarse a una distancia suficiente de la lámpara como para que su imagen sea pequeña. Mueva el espejo rápidamente en una dirección y en la otra de modo que la imagen de la bombilla se mueva rápidamente a lo ancho del ojo. ¿La luz forma una franja contínua o se ven puntos individuales? Pruebe el mismo experimento con la pantalla de un televisor. (Aléjese mucho de ella para que la imagen sea pequeña.) ¿Ve imágenes individuales o sólo una franja de luz? Si ve imágenes individuales, ello significa que la luz está parpadeando. Cada vez que se enciende, el espejo en movimiento hace que incida sobre una parte diferente de la retina, y por ello el ojo ve una imagen individual.

Repita este experimento con tantas fuentes de luz distintas como pueda, y clasifíquelas como parpadeantes o continuas. Pruebe fuentes de alumbrado público de diversos tipos, faros de automóvil, anuncios de neón, lámparas fluorescentes y cualquier otra cosa que se le ocurra. Registre sus observaciones. ¿Qué cree que sucedería si fotografiara estas fuentes de luz y moviera la cámara rápidamente mientras el obturador está abierto? ¿Qué sucedería si moviera la cámara más lentamente o más rápidamente?

En las reacciones que nos permiten ver ocurre una rotación alrededor de un doble enlace, como en la interconversión de *cis*- y *trans*-2-buteno. Un compuesto color amarillo-anaranjado, *β*-caroteno, el colorante de la zanahoria (Sección 10.7, ⇐ *pág. 435*), se metaboliza en el organismo para producir vitamina A. En el hígado este compuesto se convierte en otro llamado 11-*cis*-retinal. En la retina, el 11-*cis*-retinal se combina con la proteína opsina para formar una sustancia sensible a la luz llamada rodopsina. Cuando la luz incide en la retina, transfiere suficiente energía a una molécula de rodopsina como para que haya un giro alrededor de un doble enlace carbono-carbono y la rodopsina se convierta en metarrodopsina II, una molécula con una forma muy diferente, como se aprecia en las fórmulas estructurales que se muestran. Este cambio en la forma molecular hace que se envíe un impulso nervioso al cerebro, el cual "ve" así la luz.

Finalmente, la metarrodopsina II reacciona químicamente para producir una forma distinta de retinal, que luego se convierte otra vez en vitamina A, y el ciclo de cambios químicos puede reiniciarse. Sin embargo, la descomposición de la metarrodopsina II no es tan rápida como su formación, y una imagen formada en la retina persiste durante un décimo de segundo aproximadamente. Esta persistencia de la visión nos permite percibir un video como imágenes en movimiento continuo, aunque en realidad consisten en imágenes individuales, cada una de las cuales permanece en una pantalla durante un treintavo de segundo.

NH-opsina $\xrightarrow{\text{luz}}$ NH-opsina

rodopsina

metarrodopsina II

na inicial. Esto es similar a la energía potencial elevada que un objeto como un automóvil tiene en la cima de una colina, en comparación con la energía que tiene en la base. Así como un automóvil no puede alcanzar la cima de una colina si no tiene suficiente energía, una molécula no puede llegar a la cima de la "colina" de una reacción si no tiene suficiente energía. Observe que se puede llegar a la cima de la colina desde cualquiera de los dos lados, y una vez que está en la cima una molécula torcida puede ir cuesta abajo energéticamente hacia la forma *cis* o bien hacia la forma *trans*. La estructura que está en la cima de un perfil de energía se denomina **estado de transición** o **complejo activado.** En este caso se trata de una molécula que se ha torcido de modo que los grupos metilo forman un ángulo de 90° cuando se les ve a lo largo del eje del doble enlace.

Toda reacción química tiene una barrera de energía que debe superar para que las moléculas de reactivos se conviertan en moléculas de productos. La altura de tales barreras varía considerablemente: desde casi cero hasta cientos de kilojoules por mol. *A una temperatura dada, cuanto más alta sea la barrera de energía, más lenta será la reacción*. La energía mínima necesaria para superar la barrera se denomina **energía de activación, E_a,** de la reacción. Para la reacción *cis*-2-buteno ⟶ *trans*-2-buteno, la energía de activación es de 435×10^{-21} J/molécula, o sea 262 kJ/mol.

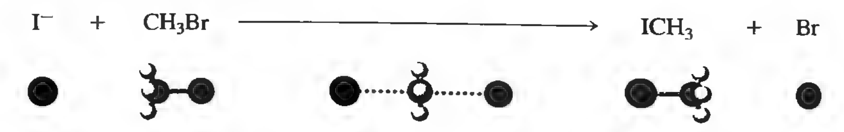
La generalización de que una energía de activación más alta da pie a una reacción más lenta es más válida si las reacciones son similares. Por ejemplo, aplica a un grupo de reacciones en todas las cuales se tuerce un doble enlace o en todas las cuales una molécula debe chocar con cada una de un grupo de moléculas similares. No es tan válida al comparar una reacción que implica el choque de dos moléculas con otra que implica torcer un enlace.

En la figura 12.6 se aprecia otra relación interesante que vincula la cinética con la termodinámica. La energía del producto, una molécula de *trans*-2-buteno, es 7×10^{-21} J *más baja* que la del reactivo, una molécula de *cis*-2-buteno. Esto significa que la reacción *cis* ⟶ *trans* es *exotérmica* en 7×10^{-21} J/molécula, lo que se traduce a 4 kJ/mol. En forma recíproca, el *cis*-2-buteno tiene 7×10^{-21} J/molécula *más* de energía, por lo que la reacción inversa requiere la absorción de 4 kJ/mol del entorno; es *endotérmica.* La "colina" de energía que hay que subir para que ocurra la reacción inversa tiene $(435 + 7) \times 10^{-21}$ J $= 442 \times 10^{-21}$ J de altura (266 kJ/mol). Así, la energía de activación para la reacción hacia adelante es 4 kJ/mol menor que la de la reacción hacia atrás. En general, la energía de activación para una reacción hacia adelante es diferente de la energía de activación de la reacción inversa, y la diferencia es $\Delta E°$ para la reacción.

La relación real es $\Delta E° = E_a$(hacia adelante) $- E_a$(hacia atrás). Puesto que $\Delta E°$ difiere de $\Delta H°$ sólo cuando hay un cambio en el volumen del sistema de reacción (a presión constante), la diferencia en las energías de activación a menudo se iguala al cambio de entalpía (⟵ **pág. 240**).

Reacciones bimoleculares

Hay muchos procesos en la nanoescala en la que dos partículas deben chocar para que ocurra una reacción. Éstas se denominan **reacciones elementales bimoleculares.** Un buen ejemplo es la reacción entre el ion yoduro, I^-, y el bromuro de metilo, CH_3Br, en solución acuosa.



Aquí la ecuación de la reacción elemental muestra que un ion yoduro debe chocar con una molécula de bromuro de metilo para que ocurra la reacción. El enlace carbono-bromo no se rompe sino hasta después de que se ha comenzado a formar el enlace carbono-yodo. Esto es lógico, porque la ruptura de un enlace carbono bromo requiere un incremento considerable en la energía potencial. La formación parcial de un enlace carbono-yodo mientras se está rompiendo el otro enlace reduce la energía potencial. Esto ayuda a mantener baja la colina de la energía de activación. En la figura 12.7 se muestra el diagrama de energía contra avance de la reacción para esta reacción. Si lo único que sucediera fuera la ruptura del enlace carbono-bromo, la colina de energía sería mucho más alta y la reacción sería más lenta.

La palabra "estérico" proviene de la misma raíz que el prefijo *estéreo-*, que significa tridimensional.

La molécula de bromuro de metilo tiene una forma tetraédrica distorsionada porque el átomo de Br es mucho más grande que los de H. Numerosos experimentos sugieren que la reacción ocurre más rápidamente en solución cuando el ion I^- se acerca

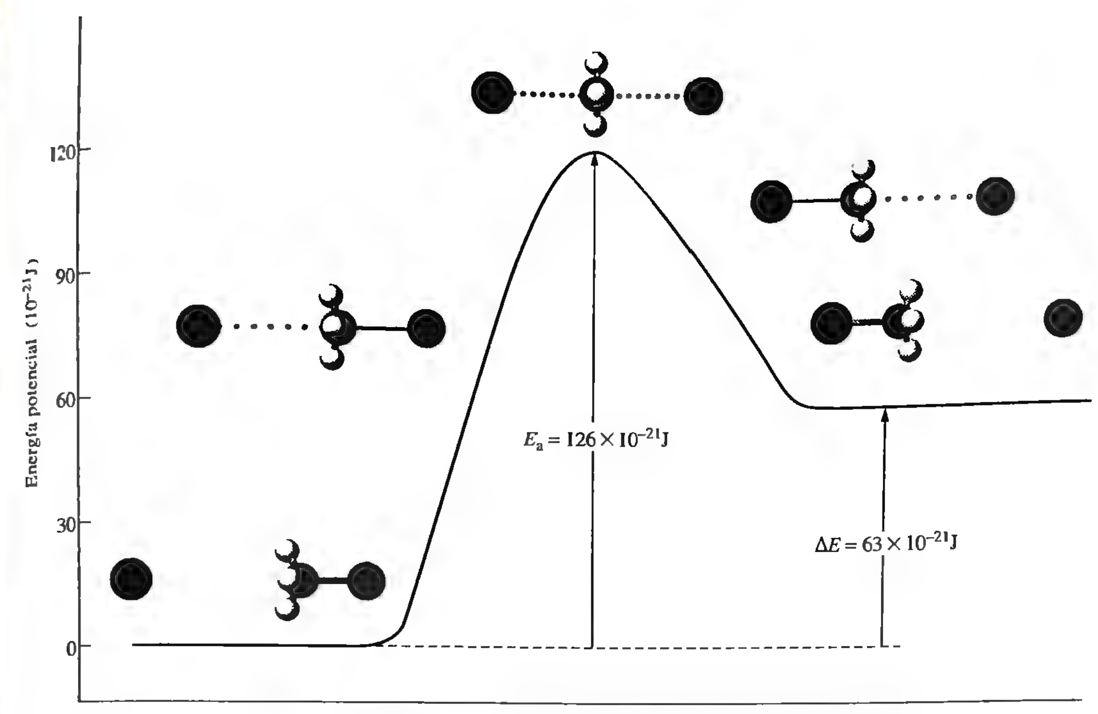


Figura 12.7 Perfil de energía de la reacción yoduro-bromuro de metilo. Durante la colisión de un ion yoduro con una molécula de bromuro de metilo se forma un nuevo enlace yodo-carbono al mismo tiempo que se está rompiendo el enlace carbono-bromo. La formación del nuevo enlace baja la energía potencial, que de otro modo se elevaría mucho por la ruptura del enlace carbono-bromo. El resultado es una energía de activación más baja y una reacción más rápida que en otras condiciones. En este caso el avance de la reacción se mide en términos del estiramiento del enlace carbono-bromo y la formación del enlace carbono-yodo.

al bromuro de metilo desde el lado del tetraedro que está opuesto al átomo de bromo. Es decir, sólo puede ser eficaz la aproximación a uno de los cuatro lados del CH_3Br, y esto limita la reacción a sólo una cuarta parte de las colisiones, en el mejor de los casos. Este factor de un cuarto se denomina **factor estérico** porque depende de la forma tridimensional de las moléculas que reaccionan. En el caso de moléculas mucho más complicadas que el bromuro de metilo, tales restricciones geométricas podrían significa que sólo una fracción muy pequeña del total de colisiones puede dar lugar a una reacción. ¡Con razón algunas reacciones químicas son tan lentas!

Colisiones fallidas. A causa de la orientación de la molécula de bromuro de metilo y el ion yoduro, ninguna de las colisiones que se muestran aquí resultará en una reacción.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.4 Perfiles de energía de reacción

Una reacción por la cual se destruye ozono en la estratosfera es

$$O_3 + O \longrightarrow 2\,O_2$$

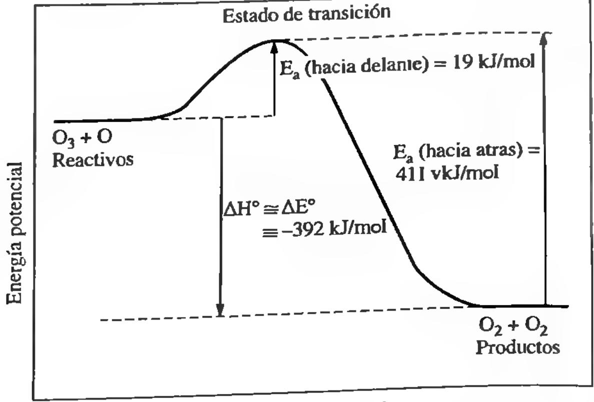
(O representa oxígeno atómico, que se forma en la estratosfera cuando fotones de luz solar parten en dos una molécula de oxígeno.) La energía de activación para esta reacción es de 19 kJ/mol de O_3 consumido. Para calcular el cambio de entalpía en esta reacción, utilice los valores de entalpías estándar de formación del apéndice J. Luego construya un perfil de energía para la reacción. Dibuje flechas verticales para indicar las magnitudes de $\Delta H°$, E_a(hacia adelante) y E_a(hacia atrás) para la reacción.

Figura 12.8 Reacción de magnesio con agua. El magnesio reacciona lentamente con agua a temperatura ambiente, pero si calentamos el agua habrá una vigorosa reacción de oxidación-reducción que produce hidrógeno gaseoso e hidróxido de magnesio:

$Mg(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + Mg(OH)_2(s)$. *(C.D. Winters)*

Respuesta Los valores son $\Delta H° = -392$ kJ/mol de O_3 consumido, E_a(hacia adelante) = 19 kJ/mol de O_3 consumido y E_a(hacia atrás) = 411 kJ/mol de O_3 formado.

Diagrama de energía contra avance de la reacción para la reacción entre el ozono y el oxígeno atómico.



Explicación Las entalpías estándar de formación son −249.2 kJ/mol para el ozono y −142.7 kJ/mol para el oxígeno atómico. Con estos valores obtenemos $\Delta H° = 0 - (249.2 + 142.7)$ kJ/mol = −391.9 kJ/mol de O_3 consumido. Esto indica que la reacción es exotérmica, y los productos deben tener una energía de 391.9 kJ/mol menor que los reactivos. Puesto que E_a(hacia adelante) = 19 kJ/mol, el estado de transición debe tener esta energía más que los reactivos. Esto permite dibujar las primeras dos flechas a la izquierda del diagrama. Luego puede dibujarse la tercera flecha (de los productos al estado de transición). Esta flecha indica que E_a(hacia atrás) = $-\Delta H° + E_a$(hacia adelante) = (391.9 + 19) kJ/mol = 411 kJ/mol.

Práctica de resolución de problemas 12.4

Para la reacción hipotética A ⟶ B, la energía de activación es de 24 kJ/mol. Para la reacción inversa, B ⟶ A, la energía de activación es de 36 kJ/mol. Dibuje un diagrama similar al de la figura 12.5 para esta reacción. ¿La reacción A ⟶ B es exotérmica o endotérmica?

12.5 TEMPERATURA Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

El problema de desafío conceptual PC-12.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La forma más común de acelerar una reacción consiste en aumentar la temperatura. Una mezcla de metano y aire es estable durante siglos a temperatura ambiente porque la reacción para producir CO_2 y H_2O es extraordinariamente lenta. Un fósforo encendido eleva la temperatura de los reactivos de modo que más moléculas tienen suficiente energía para superar la barrera de energía de activación. Esto eleva la velocidad de reacción y el gas se enciende. En adelante, la energía térmica que se desprende de la reacción de combustión mantiene una temperatura elevada y la reacción continúa con rapidez.

Otro caso en el que una temperatura más alta incrementa la velocidad de reacción es el desplazamiento de hidrógeno del agua por el magnesio (Figura 12.8). Las reacciones que se aceleran cuando se eleva la temperatura se hacen más lentas cuando se disminuye la temperatura. Los alimentos se guardan en refrigeradores o congeladores porque la velocidad de las reacciones que causan la descomposición es más lenta a temperaturas bajas.

Como regla práctica aproximada, la velocidad de reacción aumenta en un factor de 2 a 4 por cada aumento de 10 °C en la temperatura.

La velocidad de reacción aumenta con la temperatura porque a una temperatura más alta una proporción mayor de las moléculas de los reactivos tiene suficiente energía para superar la barrera de energía de activación. Consideremos otra vez la conversión de *cis*- a *trans*-2-buteno (Figura 12.6, ⇐ *pág. 524*). Las moléculas están en constante movimiento, y sus velocidades y energías tienen una distribución amplia. A

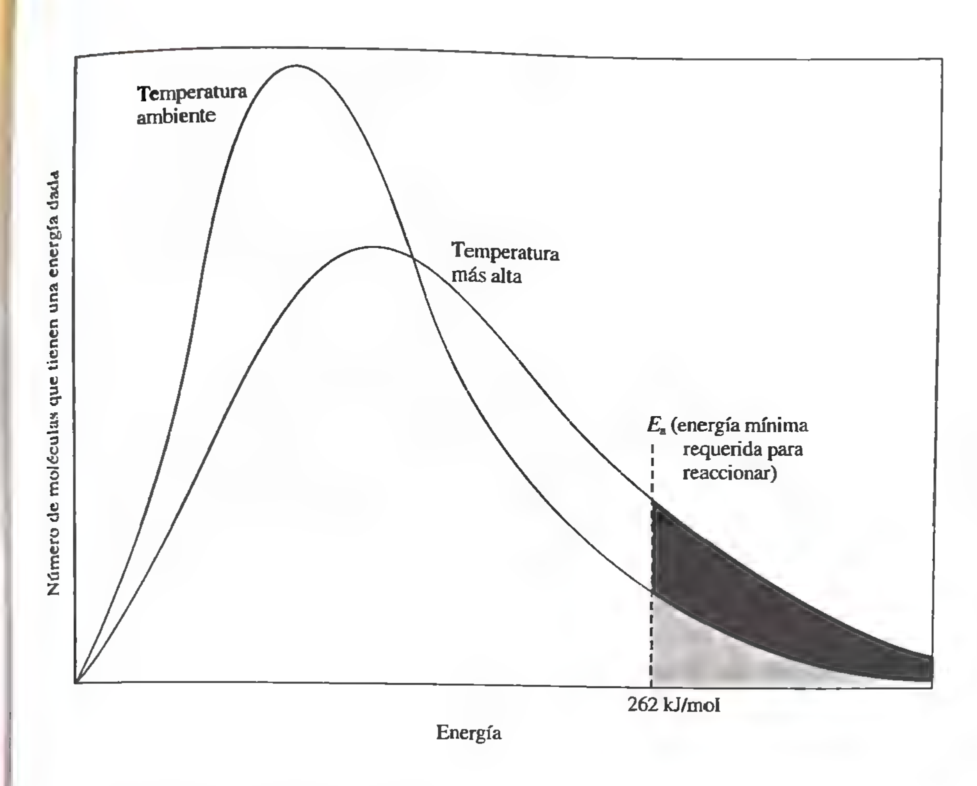


Figura 12.9 Curvas de distribución de energía. El eje vertical da el número de moléculas que tienen la energía que se muestra en el eje horizontal. Por ejemplo, las dos curvas muestran que a la temperatura más alta más moléculas tienen la energía de 262 kJ/mol que a la temperatura más baja. (La curva de más alta temperatura está arriba de la curva de más baja temperatura a una energía de 262 kJ/mol.) Si suponemos que cualquier molécula puede reaccionar si tiene más energía que la energía de activación (262 kJ/mol), entonces el número de moléculas reactivas a cada temperatura está dado por el área bajo la curva a la derecha de 262 kJ/mol. El número de moléculas que reaccionaría a temperatura ambiente se representa con el área gris claro. El número que reaccionaría a la temperatura más alta se representa con el área gris oscuro (más el área gris claro), que es mucho mayor, aunque la temperatura apenas es unos 20 grados más alta.

temperatura ambiente, relativamente pocas moléculas de *cis*-2-buteno tienen suficiente energía para remontar la barrera energética. Sin embargo, a medida que la temperatura sube, el número de moléculas que tienen suficiente energía aumenta rápidamente, y la reacción se acelera.

Las curvas de la figura 12.9 muestran la proporción numérica de moléculas de *cis*-2-buteno con cierta energía. Una curva es para temperatura ambiente y la otra para una temperatura aproximadamente 20 °C mayor. Cuanto más alto está un punto en una curva, mayor es el número de moléculas que tienen la energía correspondiente a ese punto. Las áreas bajo las dos curvas son iguales, porque representan el número total de moléculas. Las áreas sombreadas indican que con un aumento de 20 grados en la temperatura el número de moléculas cuya energía excede la energía de activación de 266 kJ/mol es mucho mayor. Esto significa que la velocidad de reacción también es mucho mayor.

El aumento en la velocidad de reacción que se observa a una temperatura más alta se atribuye a un aumento en la constante de velocidad. Es decir, la constante de velocidad sólo es constante para una reacción dada a una temperatura dada. Para la misma reacción, la constante suele ser más alta cuanto mayor es la temperatura. Por ejemplo, para la reacción del ion yoduro con bromuro de metilo se obtienen los datos que se muestran a continuación para la constante a diferentes temperaturas.

T (K)	*k* (L/mol·s)	*T* (K)	*k* (L/mol·s)
273	4.18×10^{-5}	330	1.39×10^{-2}
280	9.68×10^{-5}	340	3.14×10^{-2}
290	3.00×10^{-4}	350	6.80×10^{-2}
300	8.60×10^{-4}	360	1.41×10^{-1}
310	2.31×10^{-3}	370	2.81×10^{-1}
320	5.82×10^{-3}		

Cuando se traza una gráfica de estos datos (Figura 12.10) se obtiene una curva exponencial, la cual puede representarse con la ecuación

$$k = (1.66 \times 10^{10}\ M^{-1}s^{-1})e^{(-76.3\ kJ/mol)/RT} \qquad \text{o en general} \qquad k = Ae^{-E_a/RT}$$

R se llama constante de los gases ideales y es la misma que se encuentra en la ley de los gases ideales, $PV = nRT$, que veremos en el capítulo 14. Aquí se expresa en unidades de J/mol·K en lugar de L·atm/mol·K, y es por esto que su valor numérico no es de 0.0821 L·atm/mol·K.

donde *A* es el **factor de frecuencia,** *e* es la base de los logaritmos naturales (2.718...), E_a es la energía de activación, *R* es una constante cuyo valor es de 8.314 J/mol·K, y *T* es la temperatura termodinámica (en kelvins) (⇐ *pág. 273*). Esta ecuación se llama **ecuación de Arrhenius** en honor de su descubridor, Svante Arrhenius, un químico sueco.

La ecuación de Arrhenius puede interpretarse como sigue. El factor de frecuencia, *A*, depende de la frecuencia con que las moléculas chocan (con los reactivos en concentraciones unitarias) y de si las moléculas tienen la orientación apropiada cuando chocan, Por ejemplo, en el caso de la reacción ion yoduro + bromuro de metilo, *A* incluye el factor de $\frac{1}{4}$ que surge del hecho de que sólo uno de los cuatro lados de la molécula es apropiado para el acercamiento del yoduro. El resto de la ecuación, $e^{-E_a/RT}$, da la fracción de todas las moléculas de reactivo que tienen suficiente energía para remontar la barrera de energía de activación.

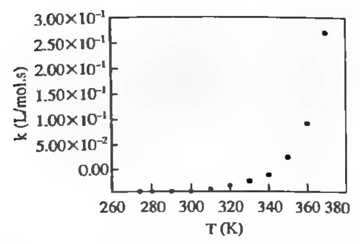


Figura 12.10 Efecto de la temperatura sobre la constante de velocidad. Se traza una gráfica de la constante de la velocidad de la reacción de ion yoduro con bromuro de metilo en solución acuosa en función de la temperatura. La constante de velocidad aumenta exponencialmente con la temperatura.

Determinación de la energía de activación

La energía de activación y el factor de frecuencia se pueden obtener de mediciones experimentales de la constante de velocidad en función de la temperatura (como las que dimos antes para la reacción yoduro + bromuro de metilo). Si se cuenta con suficientes pares de datos experimentales, la gráfica suele ser una buena base para obtener información de esos datos. Sin embargo, la gráfica que se muestra en la figura 12.10 no es lineal, por lo que es difícil obtener de ella la energía de activación. Podemos modificar la ecuación de la energía de activación para que dé una gráfica lineal sacando el logaritmo natural de ambos miembros:

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$
$$\ln(k) = \ln(A) + \ln(e^{-E_a/RT}) = \ln(A) + (-E_a/RT)$$

Si reacomodamos esta ecuación obtenemos

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \ln(A)$$
$$y = m \quad \times x \quad + b$$

Es decir, al trazar una gráfica ln(*k*) en el eje vertical (*y*) y $1/T$ en el eje horizontal (*x*), se obtiene una línea recta cuya pendiente es $-E_a/R$ y la ordenada al origen es ln(*A*). En la figura 12.11 se muestra dicha gráfica, que es lineal y tiene pendiente $m = -9.18$

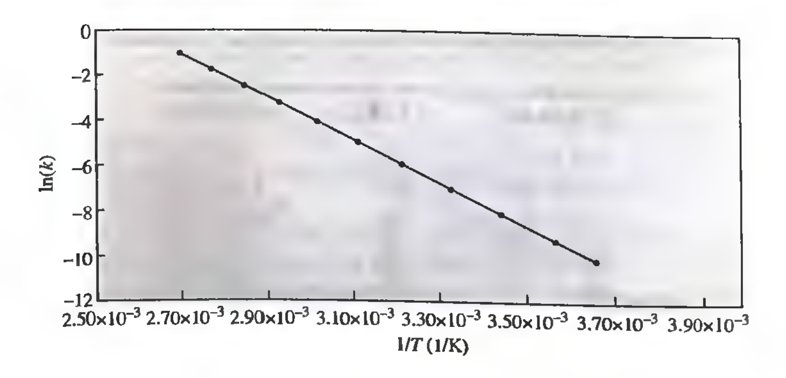


Figura 12.11 Determinación gráfica de la energía de activación. Una curva de ln(*k*) contra $1/T$ da una línea recta para la reacción entre el ion yoduro y el bromuro de metilo. La energía de activación puede obtenerse de la pendiente de la línea, y el factor de frecuencia, de su ordenada al origen. Dado que la escala del eje *x* no comienza en cero, la ordenada al origen no puede verse en la gráfica.

$\times\ 10^3$ K y ordenada al origen $b = 23.53$. Puesto que la pendiente es $-E_a/R$, la energía de activación es

$$E_a = -(\text{pendiente}) \times R = -(9.18 \times 10^3\ \text{K}) \times (8.314\ \text{J/mol·K}) = 76.3\ \text{kJ/mol}$$

Puesto que $\ln(A) = 23.53$, el factor de frecuencia, A, es $e^{23.53}$ L/mol · s = 1.66×10^{10} L/mol·s para esta reacción.

La ecuación de Arrhenius puede servir para calcular la constante de velocidad a cualquier temperatura. Por ejemplo, dicha constante para la reacción del ion yoduro con bromuro de metilo, puede calcularse a 50 °C sustituyendo la temperatura Kelvin, el factor de frecuencia, la energía de activación y la constante R en la ecuación:

$$k = Ae^{-E_a/RT} = (1.66 \times 10^{10}\ \text{L/mol} \cdot \text{s})e^{(-76.300\ \text{J/mol})/(8.314\ \text{J/K·mol})(273.15\ +\ 50)\text{K}}$$
$$= 7.70 \times 10^{-3}\ \text{L/mol} \cdot \text{s}$$

La ecuación de Arrhenius usada como herramienta para calcular constantes de velocidad, funciona mejor dentro del intervalo de las temperaturas empleadas en la determinación de esa energía de activación y el factor de frecuencia. (Para la reacción entre el ion yoduro y el bromuro de metilo, dicho intervalo fue de 273 K a 370 K.)

Si la ecuación de Arrhenius para la constante de velocidad la sustituímos por la ley de velocidad de la reacción, tenemos

$$\text{Velocidad} = k \times [\text{I}^-] \times [\text{CH}_3\text{Br}]$$
$$= Ae^{-E_a/RT} \times [\text{I}^-] \times [\text{CH}_3\text{Br}]$$

frecuencia de colisiones × factor estérico | fracción de moléculas con suficiente energía | concentraciones de las moléculas que chocan

Recuerde que la frecuencia de colisiones en el factor de frecuencia es para concentraciones 1M.

Esta ecuación resume los efectos tanto de la temperatura como de la concentración sobre la velocidad de una reacción. El efecto de la temperatura se debe principalmente al marcado aumento en el número de colisiones suficientemente efectivas a medida que se aumenta este parámetro, lo cual se aprecia en los valores más altos de k a temperaturas más altas. El efecto de la concentración se manifiesta con claridad por los términos de la concentración en la ley de velocidad. Si se conoce ésta para una reacción, así como los valores de A y E_a, es posible calcular la velocidad dentro de un intervalo muy amplio de concentraciones.

Ejercicio 12.3 Energía de activación y datos experimentales

El factor de frecuencia es 6.31×10^8 L/mol · s y la energía de activación para la reacción en la fase gaseosa es de 10 kJ/mol.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$

Esta reacción tiene importancia en la química del agotamiento del ozono estratosférico. Calcule la constante de velocidad para esta reacción a 370 K. Suponiendo que esta ecuación representa una reacción elemental, calcule la velocidad de reacción a 370 K si [NO] = 0.0010 M y $[O_3]$ = 0.00050 M.

12.6 LEYES DE VELOCIDAD PARA REACCIONES ELEMENTALES

Una reacción elemental es un proceso de un paso cuya ecuación describe en la nanoescala las partículas que participan en forma directa al efectuarse la reacción. Por tanto, es posible conocer el orden de la reacción sin efectuar un experimento. Esto difiere de las reacciones en la macroescala (⇐ *pág. 517*), para las que es preciso de-

terminar en forma experimental la ley de velocidad y el orden de la reacción porque no hay una manera directa de saber cómo ocurre la reacción. De hecho, la ley de velocidad determinada en forma experimental en la macroescala puede servir para apoyar una teoría nanoescalar acerca de cómo ocurre una reacción dada. En esta sección y en la siguiente desarrollaremos estas ideas.

Ley de velocidad para una reacción unimolecular

En la sección 12.4 utilizamos la isomerización del *cis*-2-buteno como ejemplo de reacción en la que una sola molécula de reactivo se convierte en productos: una reacción unimolecular (⟵ *pág. 523*).

$$cis\text{-2-buteno} \longrightarrow trans\text{-2-buteno}$$

Supongamos que un matraz contiene 0.005 mol/L de vapor de *cis*-2-buteno a temperatura ambiente. Las moléculas tienen una amplia gama de valores de energía, pero sólo algunos son suficientemente altos a esta temperatura para sobrepasar la barrera de la energía de activación. Por tanto, durante un periodo dado sólo unas cuantas moléculas se tuercen lo suficiente como para convertirse en *trans*-2-buteno. Supongamos ahora que duplicamos la concentración de *cis*-2-buteno en el matraz a 0.010 mol/L, sin modificar la temperatura. La proporción de moléculas que tienen suficiente energía para rebasar la barrera sigue siendo la misma, pero como ahora hay dos veces más moléculas, será el doble del número de moléculas los que crucen la barrera en un tiempo dado. Por tanto, la velocidad de la reacción *cis* ⟶ *trans* deberá ser el doble. Es decir, es proporcional a la concentración de *cis*-2-buteno y la ecuación de velocidad deberá ser

Suponga que la fracción de moléculas que tienen suficiente energía para reaccionar es del 0.1% (0.001). Si tenemos 10,000 moléculas en un volumen dado, entonces $0.001 \times 10{,}000$ da sólo 10 que tendrán suficiente energía para reaccionar. Si tenemos el doble de moléculas en el mismo volumen, o sea 20,000 moléculas, entonces $0.001 \times 20{,}000$ dará 20 con suficiente energía para reaccionar, y el número de moléculas que reaccionan por unidad de volumen (la velocidad) es dos veces mayor.

$$\text{Velocidad} = k[cis\text{-2-buteno}]$$

En el caso general de cualquier reacción elemental unimolecular,

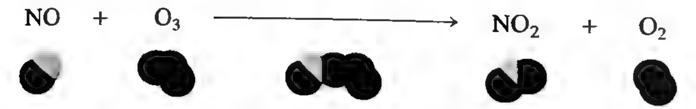
$$\text{A} \longrightarrow \text{productos} \qquad \text{la ley de velocidad es} \qquad \text{velocidad} = k[\text{A}]$$

Es decir, *para cualquier reacción unimolecular el mecanismo de nanoescala predice que una ecuación de velocidad de primer orden puede ser observada en un experimento de laboratorio a macroescala.*

Ley de velocidad para una reacción bimolecular

Un buen ejemplo de reacción en la que dos moléculas chocan (una reacción bimolecular) (⟵ *pág. 526*) es la reacción en fase gaseosa del monóxido de nitrógeno y el ozono que interviene en el enrarecimiento del ozono estratosférico y se mencionó en el ejercicio 12.3.

$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2$$



Aquí la ecuación muestra que la reacción elemental se debe a la colisión de una molécula de NO con una de O_3. Puesto que las moléculas deben chocar para intercambiar átomos, la velocidad depende del número de colisiones por unidad de tiempo.

La figura 12.12a representa una porción de un matraz que contiene una molécula de NO (la esfera oscura) y varias moléculas de O_3 (las esferas claras). En un tiempo dado, la molécula de NO choca con cinco moléculas de O_3. Si la concentración de moléculas de NO se duplica para tener dos en la misma porción del matraz (Figura 12.12c), *cada* molécula de NO choca con cinco de O_3 distintas, así que el total de colisiones con moléculas de O_3 ahora es diez. Duplicar la concentración de NO ha duplicado el número de choques y por tanto la rapidez. El número de colisiones

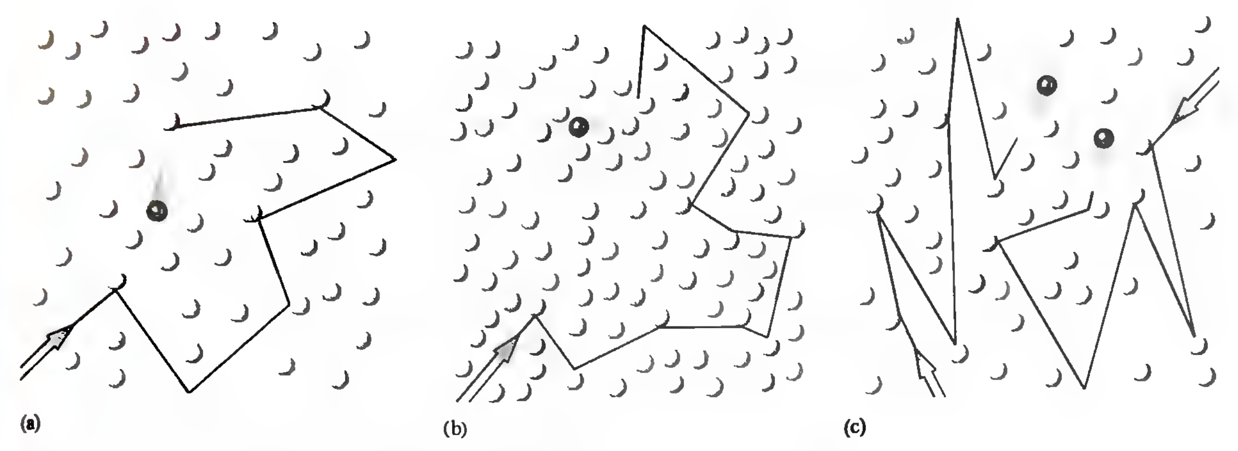


Figura 12.12 Efecto de la concentración sobre la frecuencia de colisiones bimoleculares. (a) Una sola molécula oscura se mueve entre 50 moléculas claras y choca con cinco de ellas cada segundo. (b) Si el número de moléculas claras se duplica a 100, la frecuencia de choques oscura-clara también se duplica, a 10 por segundo. (c) Ahora dos moléculas oscuras se mueven entre 50 moléculas claras, y hay 10 colisiones oscuras-claras cada segundo. Puede verse que el número de colisiones es proporcional *tanto* a la concentración de moléculas oscuras *como* a la de moléculas claras.

también se duplica cuando se duplica la concentración de O_3 (Figura 12.12b). Así, la ley de velocidad para esta reacción debe ser

$$\text{Velocidad} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Esta descripción de la reacción NO + O_3 aplica en general a las reacciones bimoleculares, aun si las dos moléculas que deben chocar son del mismo tipo. Es decir, para la reacción elemental

$$\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{productos} \qquad \text{la ley de velocidades} \qquad \text{Velocidad} = k[\text{A}][\text{B}]$$

y para la reacción elemental

$$\text{A} + \text{A} \longrightarrow \text{productos} \qquad \text{la ley de velocidades} \qquad \text{Velocidad} = k[\text{A}]^2$$

Para la reacción NO + O_3 la ecuación de velocidad experimental es la misma que la que acabamos de deducir suponiendo que la reacción es elemental, es decir, suponiendo que ocurre en un solo paso. La ecuación para la reacción es

$$\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$$ y la ley de velocidad determinada experimentalmente es $$\text{Velocidad} = k[\text{NO}][\text{O}_3]$$

Esta observación experimental sugiere, pero no demuestra, que la reacción sí ocurre en un solo paso. Hay una buena cantidad de indicios que también sugieren que esta reacción es bimolecular. Por otra parte, para la descomposición de peróxido de hidrógeno que se mencionó en el ejemplo 12.3 (⇐ ***pág. 521***) la ecuación es velocidad es

$$2\ \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\ \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$ y la ley de velocidad determinada experimentalmente es $$\text{Velocidad} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

Esta ley de velocidad demuestra que esta reacción *no puede* ocurrir en un solo paso que implique la colisión de dos moléculas de H_2O_2. Una reacción bimolecular de un solo paso tendría una ley de velocidad de segundo orden, pero la ley que se observa es de primer orden. Podemos explicar observaciones como ésta si consideramos que cuando el peróxido de hidrógeno se descompone, se necesita más de un paso.

12.7 MECANISMOS DE REACCIÓN

Los problemas de desafío conceptual PC-12.B y PC-12.C al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

En general, las reacciones químicas no ocurren en un solo paso. Más bien, se necesita una sucesión de reacciones elementales uni o bimoleculares. Podemos escribir una ecuación para cada reacción elemental de esta sucesión. Un conjunto de tales ecuaciones se denomina **mecanismo de reacción.** Por ejemplo, el ion yoduro puede oxidarse con peróxido de hidrógeno en solución ácida para formar yodo y agua según esta ecuación global:

$$2\ I^-(ac) + H_2O_2(ac) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow I_2(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

Cuando la concentración de ácido está entre 10^{-3} M y 10^{-5} M, los experimentos muestran que la ecuación de velocidad es

$$\text{Velocidad} = k[I^-][H_2O_2]$$

La reacción es de primer orden respecto a las concentraciones de I^- y H_2O_2, y de segundo orden global. La velocidad de la reacción no se ve afectada por una baja concentración de iones hidronio.

Si examina la ecuación balanceada para la oxidación de ion yoduro con peróxido de hidrógeno, podría pensar que dos iones yoduro, una molécula de peróxido de hidrógeno y dos iones hidronio tendrían que reunirse de forma simultánea. Sin embargo, es muy poco probable que estos cinco iones o moléculas estén en el mismo lugar y con la orientación correcta al mismo tiempo. En vez de ello, quienes han estudiado esta reacción proponen que primero se reúnan una molécula de H_2O_2 (HOOH) y un ion I^-:

Paso 1: $\quad HOOH + I^- \xrightarrow{\text{lento}} HOI + OH^-$

En este paso se forma ácido hipoyodoso, HOI, y ion hidróxido, ambos sustancias conocidas. El HOI reacciona entonces con otro I^- para formar el producto I_2:

Paso 2: $\quad HOI + I^- \xrightarrow{\text{rápido}} I_2 + OH^-$

En cada uno de los pasos 1 y 2 se produce un ion hidróxido. Puesto que la solución es ácida, estos iones OH^- reaccionan rápidamente con los iones H_3O^+ para formar agua:

Paso 3: $\quad 2\ OH^- + 2\ H_3O^+ \xrightarrow{\text{rápido}} 4\ H_2O$

Cada uno de los tres pasos de este mecanismo es una reacción elemental y tiene su propia energía de activación, E_a, y su propia constante de velocidad, k. Cuando se suman los tres pasos colocando todos los reactivos a la izquierda, poniendo todos los productos a la derecha y eliminando las fórmulas que aparecen tanto en los reactivos como en los productos, se obtiene la ecuación estequiométrica global. *Para que un mecanismo sea válido, debe consistir en una serie de pasos de reacción elemental unimolecular o bimolecular cuya suma dé la reacción global.*

Paso 1:	$HOOH + I^-$	$\xrightarrow{\text{lento}}$	$HOI + OH^-$
Paso 2:	$HOI + I^-$	$\xrightarrow{\text{rápido}}$	$I_2 + OH^-$
Paso 3:	$2\ OH^- + 2\ H_3O^+$	$\xrightarrow{\text{rápido}}$	$4\ H_2O$

Global: $2\ I^- + HOOH + 2\ H_3O^+ \longrightarrow I_2 + 4\ H_2O$

El paso 1 del mecanismo se describe como lento, mientras que los pasos 2 y 3 son rápidos. Se dice que el paso 1 es el **paso limitante de la velocidad;** al ser el más lento de la sucesión, limita la que hace posible la producción de I_2 y H_2O. Los pasos 2 y 3 son rápidos y por tanto no limitan la velocidad. Tan pronto como se produce algo de HOI y OH^- en el paso 1, se transforman en I_2 y H_2O por los pasos 2 y 3. *La velocidad de la reacción global está limitada por, y es igual a, la velocidad del paso más lento del mecanismo.*

Una analogía con el paso limitador de la velocidad o determinador de la misma es que, por más rápidamente que hagamos las compras en el supermercado, nos parece que el tiempo para salir del establecimiento depende de la rapidez con que avanzamos por la fila de la caja.

El paso 1 es una reacción elemental bimolecular; por tanto, su velocidad debe ser de primer orden respecto a HOOH y de primer orden respecto a I^-. El mecanismo predice que la ecuación es

$$\text{Velocidad de reacción} = k[\text{HOOH}][\text{I}^-]$$

lo que concuerda con la ecuación de velocidad que se observa experimentalmente. *Un mecanismo válido debe predecir correctamente la ecuación de velocidad observada en forma experimental.*

Intermediarios

Las especies HOI y OH^- se producen en el paso 1 y se consumen en los pasos 2 o 3. Los átomos, moléculas o iones que se producen en un paso y se consumen en pasos subsecuentes se denominan **intermediarios de reacción** o simplemente **intermediarios.** Se producen concentraciones muy pequeñas de HOI y OH^- mientras se está llevando a cabo la reacción. Una vez que se agotan el HOOH, el I^-, o ambos, los pasos 2 y 3 consumen esos intermediarios, que desaparecen. El HOI y el OH^- son cruciales para el mecanismo de reacción, pero ninguno de ellos aparece en la ecuación estequiométrica global. Si un experimentador logra demostrar que un intermediario dado estuvo presente, tendrá pruebas adicionales de que el mecanismo correcto es uno en el que interviene ese intermediario.

La relación entre la ley de velocidad y el mecanismo de una reacción se pueden resumir en la regla de que *el estado de transición del paso limitante de la velocidad de un mecanismo debe incluir los átomos, moléculas o iones cuyas concentraciones aparezcan en la ley de velocidad.* Si una concentración está elevada al cuadrado, deberá haber suficientes átomos en el estado de transición para permitir la presencia de dos de esas moléculas o iones. Si la concentración está elevada a una potencia superior en la ley de velocidad, deberán estar presentes más átomos, en proporción. Estos átomos no estarán en la misma forma molecular en la que están en la ecuación de la ley de velocidad, pero el número de átomos de cada tipo en el complejo activado se puede determinar a partir de la ley .

El estudio de la cinética de una reacción química implica recolectar datos de concentración de los reactivos en función del tiempo. En general es posible obtener la ley de velocidad de la reacción y una constante a partir de esos datos. También puede estudiarse la reacción a varias temperaturas diferentes para determinar su energía de activación. Esto nos permite predecir con qué constante de velocidad se efectuará la reacción en la macroescala en diversas condiciones experimentales, pero no proporciona información definitiva acerca del mecanismo nanoescalar por el cual se lleva a cabo la reacción. Un mecanismo de reacción es una conjetura fundamentada —una hipótesis— acerca de la forma en que una reacción ocurre. Si un mecanismo predice correctamente la estequiometría general de la reacción y la ley de velocidad es determinada en forma experimen-

tal, será una hipótesis razonable. No obstante, es imposible demostrar de manera concluyente que un mecanismo es correcto. Hay ocasiones en que varios mecanismos concuerdan con la misma serie de experimentos. Esto es lo que hace a los estudios de cinética una de las áreas más interesantes y provechosas de la química, pero también puede provocar disputas entre científicos que están a favor de diferentes mecanismos posibles.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.5 Ley de velocidad y mecanismo de reacción

Se determina en forma experimental que la reacción en fase gaseosa entre el monóxido de nitrógeno y el oxígeno

$$2\ NO + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$$

obedece la ley de velocidad

$$\text{Velocidad} = k[NO]^2\ [O_2]$$

Decida cuál(es) de los siguientes mecanismos es (son) compatible(s) con esta ley

(a)	$NO + NO \longrightarrow N_2O_2$	rápido
	$N_2O_2 + O_2 \longrightarrow 2\ NO_2$	lento
(b)	$NO + NO \longrightarrow NO_2 + N$	lento
	$N + O_2 \longrightarrow NO_2$	rápido
(c)	$NO + O \longrightarrow NO_2$	rápido
	$NO_2 + NO \longrightarrow N_2O_3$	rápido
	$N_2O_3 + O \longrightarrow 2\ NO_2$	lento
(d)	$NO + O_2 \longrightarrow NO_3$	rápido
	$NO_3 + NO \longrightarrow 2\ NO_2$	lento
(e)	$NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + O$	lento
	$NO + O \longrightarrow NO_2$	rápido

Respuesta Los mecanismos (a) y (d) son compatibles con la ley de velocidad y la estequiometría.

Explicación Examine cada mecanismo para ver si consta exclusivamente de pasos elementales unimoleculares y bimoleculares, concuerda con la estequiometría global y predice la ley de velocidad experimental. Elimine los mecanismos que no satisfacen estos requisitos. El o los mecanismos restantes podrían ser correctos.

Todos los mecanismos anteriores consisten en pasos bimoleculares, así que ninguno puede eliminarse por este criterio.

El mecanismo (c) no tiene O_2 como reactivo en la estequiometría global, así que podemos eliminarlo. Todos los demás mecanismos predicen la estequiometría global observada.

En la ley de velocidad se encuentra la concentración de NO elevada al cuadrado, lo que significa que en el estado de transición debe haber dos átomos de N y dos de O y en la concentración de O_2 está a la primera potencia, lo cual exige que haya otros dos átomos de O. Esto da un total de 2 N y 4 O en el estado de transición.

En el paso lento (limitante de la reacción) del mecanismo (a) intervienen N_2O_2 y O_2, lo que da un total de 2 N y 4 O. Por consiguiente, el mecanismo (a) podría ser el verdadero.

En el paso lento del mecanismo (b) intervienen dos átomos de N pero sólo dos de O, así que no podemos considerarlo.

En el paso lento del mecanismo (c) intervienen 2 N y 4 O, pero este mecanismo ya se había eliminado porque no tiene la estequiometría observada.

Continuando con este tipo de razonamiento, vemos que el mecanismo (d) es una posibilidad, pero el (e) puede dejarse de considerar. Dado que hay dos mecanismos posibles, (a) y (d), es preciso realizar experimentos adicionales para tratar de distinguir entre ellos.

Práctica de resolución de problemas 12.5

La reacción de Raschig produce hidracina, N_2H_4, un agente reductor importante en la industria, a partir de amoniaco, NH_3, y el ion hipoclorito, OCl^-, en solución acuosa básica. Se propone el siguiente mecanismo:

Paso 1: $NH_3(ac) + OCl^-(ac) \xrightarrow{\text{lento}} NH_2Cl(ac) + OH^-(ac)$

Paso 2: $NH_2Cl(ac) + NH_3(ac) \xrightarrow{\text{rápido}} N_2H_5^+(ac) + Cl^-(ac)$

Paso 3: $N_2H_5^+(ac) + OH^-(ac) \xrightarrow{\text{rápido}} N_2H_4(ac) + H_2O(\ell)$

¿Cuál es la ecuación estequiométrica global? ¿Qué paso limita la rapidez? ¿Qué intermediarios de reacción intervienen? ¿Qué ley de velocidad predice este mecanismo?

12.8 CATALIZADORES Y VELOCIDAD DE REACCIÓN

Figura 12.13 Catálisis de la descomposición del peróxido de hidrógeno. La descomposición del peróxido de hidrógeno puede acelerarse con el catalizador heterogéneo MnO_2. Aquí una solución acuosa al 30% de H_2O_2 se deja caer sobre el sólido negro MnO_2 y rápidamente se descompone a O_2 y H_2O. Se desprende agua como vapor porque la reacción es muy exotérmica. *(C. D. Winters)*

La elevación de la temperatura aumenta la velocidad de una reacción porque incrementa la fracción de moléculas que tienen suficiente energía para superar una barrera de energía potencial. Aumentar las concentraciones de los reactivos también puede aumentar la velocidad porque incrementa el número de moléculas que podrían reaccionar. Una tercera forma de acelerar una reacción consiste en añadir un catalizador. Un **catalizador** es una sustancia que aumenta la velocidad de una reacción pero no se consume en la reacción global.

Por ejemplo, ya vimos que el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se puede descomponer para dar agua y oxígeno.

$$2\,H_2O_2(\ell) \longrightarrow O_2(g) + 2\,H_2O(\ell)$$

Si el peróxido se guarda en un lugar fresco y oscuro en un recipiente de plástico transparente, dura meses sin reaccionar. La reacción de descomposición es muy lenta. Sin embargo, en presencia de una sal de manganeso, un yoduro o una sustancia biológica específica, enzima, la reacción puede ocurrir con rapidez explosiva (Figura 12.13). De hecho, un insecto llamado escarabajo bombardero utiliza una reacción muy similar como mecanismo de defensa (Figura 12.14). Al combinar el compuesto orgánico hidroquinona con el peróxido en presencia de una enzima, el insecto produce una cantidad pequeña pero suficiente de vapor de agua sobrecalentado y una sustancia irritante que rocía sobre sus enemigos.

$$C_6H_4(OH)_2 + H_2O_2 \xrightarrow{\text{enzima, un catalizador}} C_6H_4O_2 + 2\,H_2O \quad \text{(muy exotérmica)}$$

hidroquinona — quinona, un irritante

¿Cómo hace un catalizador o una enzima para acelerar una reacción? Lo hace participando en el mecanismo de reacción. Es decir, el mecanismo de una reacción catalizada es diferente del de la misma reacción sin el catalizador. El paso limitante de la velocidad del mecanismo catalizado tiene una energía de activación más baja y por tanto es más rápido que el paso lento de la reacción no catalizada. Para ver cómo funciona esto, consideremos otra vez la conversión de *cis*- a *trans*-2-buteno en la fase gaseosa.

Figura 12.14 Escarabajo bombardero. Un escarabajo bombardero utiliza esta descomposición de peróxido de hidrógeno catalizada por enzimas como mecanismo de defensa. La reacción tan rápida y exotérmica permite al insecto expulsar con fuerza explosiva vapor de agua y algunas otras sustancias irritantes. *(Thomas Eisner con Daniel Aneshansley)*

H_3C CH_3 C=C H H → H CH_3 C=C H_3C H   Velocidad = k[*cis*-2-buteno]

cis-2-buteno   *trans*-2-buteno

Un exponente de $\frac{1}{2}$ para la concentración del I_2 en la ecuación de velocidad indica la raíz cuadrada de la concentración. Una dependencia de raíz cuadrada por lo general implica que sólo la mitad de una molécula, en este caso un solo átomo de I, interviene en el mecanismo.

Si se añade una cantidad muy pequeña de yodo molecular gaseoso, I_2, a una muestra de *cis*-2-buteno, el yodo acelerará el cambio a *trans*-2-buteno. El yodo ni se consume ni se produce en la reacción global, así que no aparece en la ecuación global balanceada. No obstante, dado que la velocidad de reacción depende de la concentración de I_2, hay un término con la concentración de I_2 en la ley de velocidad de la reacción catalizada:

$$\text{Velocidad} = k[cis\text{-2-buteno}][I_2]^{1/2}$$

La velocidad de la conversión de *cis* a *trans*-2-buteno cambia porque la presencia de I_2 altera de algún modo el mecanismo de reacción. La mejor hipótesis es que las moléculas de yodo primero se disocian para formar átomos de yodo.

Paso 1: I_2 disociación

$$\frac{1}{2} I_2 \longrightarrow I$$

(Esta ecuación tiene un coeficiente de $\frac{1}{2}$ para el yodo a fin de destacar que sólo se necesita uno de los dos átomos de I de la molécula de I_2 en los pasos subsecuentes del mecanismo.) Luego, un átomo de yodo se une a la molécula de *cis*-2-buteno, rompiendo uno de los dos enlaces entre los dos átomos de carbono centrales y permitiendo que los extremos de la molécula giren libremente uno respecto al otro.

Paso 2: Unión de un átomo de I a *cis*-2-buteno

I + H_3C CH_3 C=C H H → H_3C I—C—C H CH_3 H

cis-2-buteno

Paso 3: Rotación sobre el enlace C—C

H_3C I—C—C H CH_3 H → H_3C I—C—C H H CH_3

Paso 4: Pérdida de un átomo de I y restauración del doble enlace carbono–carbono

H_3C I—C—C H H CH_3 → H_3C H C=C H CH_3 + I

trans-2-buteno

Una vez que se vuelve a formar el doble enlace para dar *trans*-2-buteno y el átomo de yodo se desprende, dos átomos de yodo se reúnen para volver a formar yodo molecular.

Paso 5: Formación de I_2

$$I \longrightarrow \frac{1}{2} I_2$$

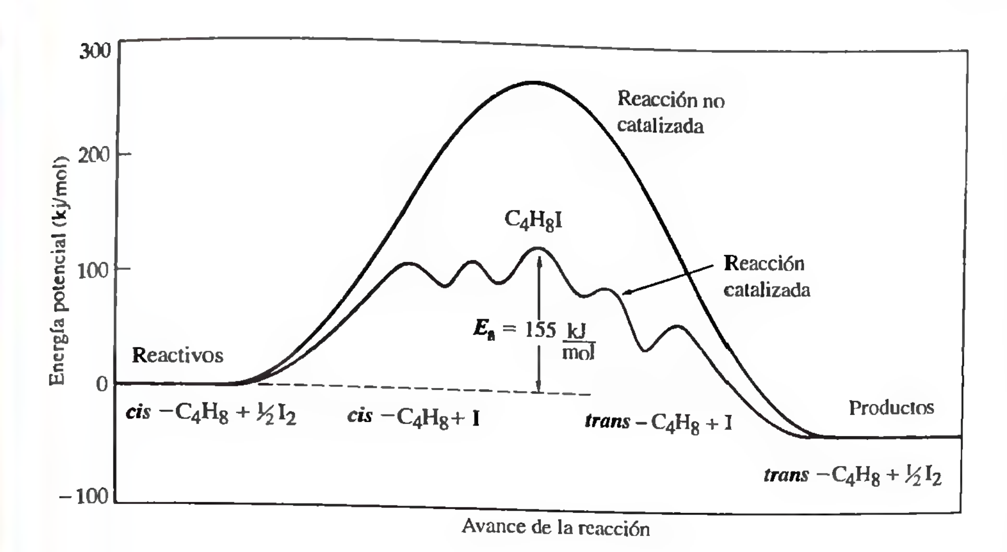


Figura 12.15 Perfiles de energía de reacciones catalizadas y no catalizadas. Un catalizador acelera una reacción alterando el mecanismo de modo que la energía de activación se reduzca. Si la barrera a superar es más baja, hay más moléculas de reactivo con suficiente energía para cruzar la barrera, y la reacción ocurre más rápidamente. El perfil de energía para la conversión no catalizada de *cis*-2-buteno en *trans*-2-buteno se representa con la curva negra, y la de la reacción catalizada por yodo se representa con la curva gris. Observe que la forma de la barrera cambia porque el mecanismo cambia. En el texto se describen los pasos que intervienen.

El mecanismo anterior tiene cuatro puntos importantes.

- El I_2 se disocia para dar átomos y luego vuelve a formarse. Para un observador "externo" la concentración de I_2 no cambia; el I_2 no interviene en la ecuación balanceada estequiométrica global, aunque aparece en el mecanismo. *Esto es típico de los catalizadores.*
- La figura 12.15 muestra que la barrera de energía de activación es considerablemente más baja para la reacción catalizada (porque el mecanismo cambió). Por consiguiente, la velocidad de reacción es mucho mayor. Bajar la energía de activación de 262 kJ/mol para la reacción no catalizada, a 115 kJ/mol para el proceso catalizado, hace que la reacción catalizada sea ¡10^{15} veces más rápida!
- El mecanismo catalizado tiene cinco pasos de reacción, y su diagrama de energía contra avance de la reacción (Figura 12.15) tiene cinco barreras de energía (aparecen cinco "jorobas" en la curva).
- Tanto el catalizador I_2 como el reactivo *cis*-2-buteno están en la fase gaseosa durante la reacción. Cuando un catalizador está en la misma fase que la sustancia o sustancias que reaccionan, se clasifica como **catalizador homogéneo.**

12.9 ENZIMAS: CATALIZADORES BIOLÓGICOS

En la Sección 7.7 (*⇐ pág. 287*) examinamos los maravillosos mecanismos químicos por los cuales la energía libre de los alimentos que ingerimos nos sirve para movernos, respirar, digerir alimentos, ver, oír, oler y hasta pensar. Pero, ¿se detuvo usted a pensar en cómo se regulan estas reacciones? ¿Y cómo es que pueden ocurrir con una velocidad razonable a la temperatura relativamente baja como es la corporal, 37 °C? Aunque la oxidación de la glucosa proporciona la energía que requieren todos los sistemas del cuerpo, ¡no quisiéramos que ocurra a la temperatura a la que la glucosa de la madera arde en una fogata! (Un componente principal de la madera es la celulosa, un polímero de la glucosa *⇐ pág. 503.*) Las reacciones químicas de nuestros procesos metabólicos, y muchas otras reacciones, son catalizadas por enzimas. Una **enzima** es un catalizador muy eficiente para una o más reacciones químicas de un sistema vivo. La presencia o ausencia de las enzimas apropiadas activa o desactiva esas reacciones acelerándolas o frenándolas.

El problema de desafío conceptual PC-12.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

PRÁCTICA QUÍMICA

Enzimas, catalizadores biológicos

Las papas crudas contienen una enzima llamada *catalasa* que convierte el peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno. Se puede demostrar esto con el siguiente experimento:

Compre un frasco pequeño de peróxido de hidrógeno en una farmacia o busque uno en su botiquín. El peróxido suele venderse como solución al 3% en agua. Vierta unos 50 mL de la solución de peróxido en un vaso transparente. Añada una pequeña rebanada de papa fresca al vaso. (Puesto que la papa es menos densa que el agua, flotará.)

Casi de inmediato, aparecerán burbujas de oxígeno en la rebanada de papa. ¿La rapidez de desprendimiento de oxígeno cambia con el tiempo? Si así es, ¿cómo cambia? Si enfría la solución de peróxido en el refrigerador y luego realiza el experimento, ¿hay un cambio perceptible en la rapidez inicial de desprendimiento de O_2? Hay una diferencia entre el tiempo en que inicia el desprendimiento de O_2 en el peróxido frío y "al tiempo"? ¿Qué sucede si calienta la rebanada de papa en una estufa o un horno antes de añadirla a la solución de peróxido?

Esto permite a nuestro organismo mantener una temperatura casi constante y concentraciones casi constantes de diversas moléculas y iones, lo cual es indispensable para seguir funcionando.

Las enzimas casi siempre son proteínas: polímeros de aminoácido (⇐ *pág. 500*). Por lo regular se trata de proteínas globulares que constan de una o más cadenas largas de aminoácidos plegadas hasta adquirir una forma casi esférica. La forma de una proteína globular está determinada en buena medida por interacciones no covalentes (⇐ *pág. 423*) entre los aminoácidos componentes: puentes de hidrógeno, atracciones entre cargas iónicas opuestas, fuerzas dipolo-dipolo y ion- dipolo, unos cuantos enlaces covalentes débiles y el hecho de que los grupos laterales no polares de algunos aminoácidos se concentran en el centro de la molécula para evitar el entorno acuoso circundante.

Los enlaces covalentes débiles se denominan enlaces disulfuro y se presentan entre átomos de azufre de cadenas laterales del aminoácido cisteína. Una cadena lateral de cisteína en un punto de la proteína puede enlazarse con otra cadena lateral de cisteína mucho más adelante en la columna vertebral de la proteína.

Las enzimas se cuentan entre los catalizadores más eficaces que se conocen; pueden aumentar la velocidad de las reacciones en factores de 10^9 a 10^{20}. En un minuto, la enzima anhidrasa carbónica puede descomponer unos 36 millones de moléculas de ácido carbónico.

$$H_2CO_3(ac) \xrightarrow{\text{anhidrasa carbónica}} CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Casi todas las enzimas son catalizadores muy específicos. Algunas actúan sólo sobre uno o dos de los cientos de sustancias diferentes que se encuentran en las células. Por ejemplo, la anhidrasa carbónica cataliza únicamente la reacción anterior. Otras enzimas aceleran un tipo específico de reacciones, pero no otros.

Algunas enzimas pueden actuar como catalizadores por sí solas. Otras requieren la presencia de uno o más moléculas o iones inorgánicos u orgánicos llamados **cofactores** para llevar a cabo su actividad catalítica. Por ejemplo, la enzima digestiva carboxipeptidasa requiere ion cinc, y muchas enzimas requieren el ion nicotinamida adenina dinucleótido, NAD^+. Las moléculas o iones que son cofactores a menudo se derivan de cantidades pequeñas de minerales y vitaminas incluidos en nuestra dieta. Es por ello que una deficiencia de vitaminas o minerales puede causar una enfermedad o debilidad (⇐ *pág. 106*). Si el cofactor que una enzima necesita para catalizar una reacción no está presente por deficiencias de la dieta, la reacción no podrá ocurrir rápidamente cuando se necesite y el funcionamiento del organismo sufrirá un deterioro.

Actividad y especificidad de las enzimas

Una molécula cuya reacción es catalizada por una enzima se llama **sustrato.** En algunos casos podría haber más de un sustrato, como cuando una enzima cataliza la

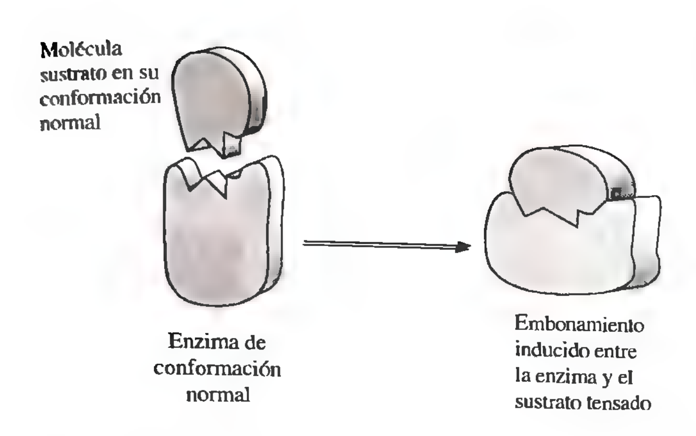


Figura 12.16 Embonamiento inducido entre la enzima y el sustrato. La unión de un sustrato con una enzima podría requerir cambios de conformación en cualquiera de las moléculas, o en ambas. En algunos casos una molécula de sustrato podría estirarse o tensarse para ayudar a que se rompan enlaces y ocurra la reacción.

transferencia de un grupo de una molécula a otra. La catálisis enzimática es tan eficaz y específica porque la estructura de la enzima está configurada para minimizar la barrera de energía de activación. Por lo regular una parte de la molécula de la enzima, llamada **sitio activo,** interactúa con el sustrato por medio de los mismos tipos de atracciones no covalentes que mantienen la estructura globular de la enzima. La estructura nanoescalar del sitio activo de una enzima está específicamente diseñada para atraer y unir una molécula de sustrato y ayudar a que reaccione.

Cuando un sustrato se une a una enzima, ambas estructuras moleculares podrían cambiar. Cada estructura se ajusta para embonar perfectamente en la otra y las estructuras se vuelven complementarias. El cambio de forma de la enzima, el sustrato, o ambos, cuando se unen se llama **embonamiento inducido.** Las enzimas catalizan las reacciones de sólo unas cuantas moléculas porque las estructuras de la mayor parte de las moléculas no se parecen lo suficiente a la estructura del sitio activo como para que haya un embonamiento inducido. Dicho embonamiento también puede reducir la energía de activación de la reacción; por ejemplo, podría distorsionar el sustrato y estirar un enlace que se romperá en la reacción deseada. En la figura 12.16 se muestra un ejemplo esquemático de cómo podría funcionar esto.

Para examinar un caso específico, consideremos la enzima lisozima, cuya estructura se muestra en la figura 12.17 como modelo de esferas con el sustrato en el sitio activo.

Como se mencionó en la sección 11.7 (← ***pág. 483***), una reacción de hidrólisis es una en la que una molécula de agua y alguna otra molécula reaccionan, y ambas se dividen en dos. El H del agua termina en una parte de la molécula del sustrato, y el OH termina en la otra parte.

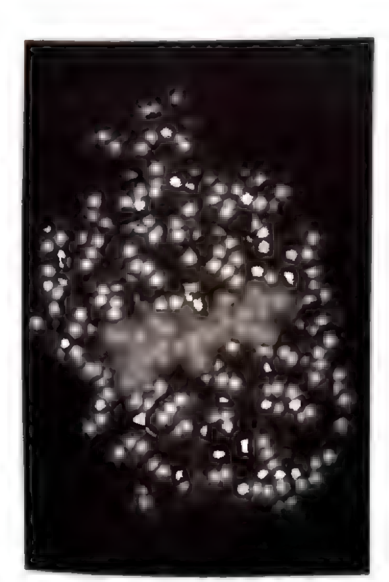


Figura 12.17 Modelo molecular de llenado de espacios de la lisozima. Se muestra la estructura de la lisozima dibujando los átomos como esferas que ocupan el espacio delimitado por sus radios covalentes. El sitio activo es una hendidura en la superficie de la lisozima que se extiende horizontalmente en la parte media de la enzima. El sitio activo está ocupado por una porción de una molécula de polisacárido, el sustrato (átomos de color claro, en el centro de la molécula). (Se ha omitido la parte del polisacárido que no está unida al sitio activo, para apreciar mejor la enzima.) *(Zoltan Kanyo, Departamento de Biología, University of Pennsylvania)*

La lisozima cataliza reacciones de hidrólisis de polisacáridos de las paredes celulares bacterianas (← *págs. 110 y 501*). La reacción en cuestión es

H—O—H

Resto de la molécula de olisacárido

Resto de la molécula de plisacárido

Resto de la molécula de polisacárido

Resto de la molécula de polisacárido

La hidrólisis es lo contrario de las reacciones de condensación por las que se forma la mayor parte de los biopolímeros, así que muchas enzimas importantes catalizan reacciones de hidrólisis.

La sección de polisacárido que se muestra en la figura 12.17 embona perfectamente en la hendidura de la superficie de la lisozima, pero muchas otras moléculas de cadena larga, como polipéptidos, podrían entrar ahí también. La forma es importante, pero también lo son las atracciones no covalentes y su ubicación, para que el sustrato pueda aprovecharlas de forma óptima. En la figura 12.18 se muestran al menos seis puentes de hidrógeno entre la enzima y el sustrato, y además el sustrato tiene un grupo iónico que es atraído hacia un grupo con carga opuesta o un dipolo de la enzima. En otras palabras, la especificidad de la enzima depende no sólo de la forma del sitio activo, sino también de las posiciones de los grupos que forman puentes de hidrógeno y de los grupos que participan en otras interacciones no covalentes, los cuales podrían ajustarse a sitios complementarios en el sustrato.

En síntesis, las enzimas son catalizadores altamente eficientes por varias razones:

- Las enzimas hacen que los sustratos se aproximen y los mantienen reunidos mientras la reacción se efectúa.
- Las enzimas mantienen a los sustratos en la configuración más eficaz para reaccionar.
- Las enzimas pueden actuar como ácidos o bases durante la reacción, donando o aceptando iones hidrógeno del sustrato rápida y fácilmente. Las reacciones de hidrólisis, por ejemplo, son más rápidas si se cuenta con iones hidrógeno o hidróxido en el lugar correcto del sustrato.

Figura 12.18 Unión enzima-sustrato. Este diagrama esquemático muestra las interacciones covalentes (líneas gruesas) entre la enzima lisozima y una sección de polisacárido que es su sustrato. Seis puentes de hidrógeno y un grupo iónico ayudan a sujetar el sustrato a la enzima. El enlace que se romperá cuando el sustrato se hidrolice se indica con una línea en zigzag que lo cruza.

- La energía potencial de un enlace distorsionado por el embonamiento inducido del sustrato y la enzima ya ha escalado parte de la cuesta de energía de activación que debe superarse para que haya reacción.

Cinética enzimática

Una enzima modifica el mecanismo de una reacción, lo mismo que un catalizador. El primer paso del mecanismo de cualquier reacción catalizada por enzimas es la unión del sustrato y la enzima: la formación del **complejo enzima-sustrato.** Si representamos la enzima con E, el sustrato con S y los productos con P, podemos escribir un mecanismo no catalizado de un solo paso y un mecanismo de dos pasos, catalizado por enzima, como sigue:

Mecanismo no catalizado:

$$S \longrightarrow P$$

Mecanismo catalizado por enzima

$$S + E \longrightarrow ES \quad \text{(formación el complejo enzima-sustrato)}$$
$$ES \longrightarrow P + E \quad \text{(formación de productos y regeneración de la enzima)}$$

Que la enzima es un catalizador es obvio por el hecho de que es un reactivo en el primer paso y se regenera en el segundo. Este mismo mecanismo aplica a casi todas las reacciones catalizadas por enzimas. Gracias a las interacciones no covalentes en-

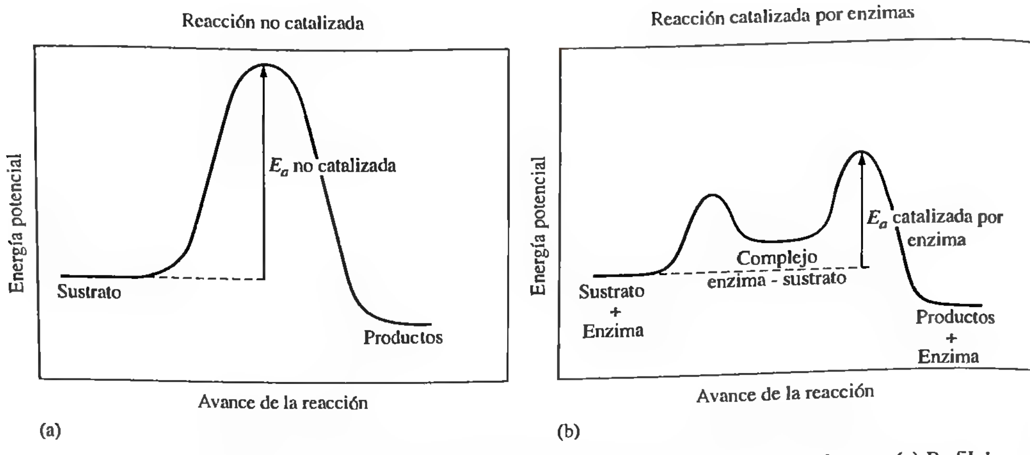


Figura 12.19 Perfil de energía de una reacción catalizada por enzimas. (a) Perfil de energía de una reacción típica de un sistema vivo sin enzima presente. (b) Perfil de hidrógeno, dibujado a la misma escala, para la misma reacción con catálisis enzimática. La primera "joroba" del perfil corresponde a la formación del complejo enzima-sustrato. La segunda corresponde a la transformación del sustrato en productos en la superficie de la enzima. Observe que la energía de activación global es mucho más baja, así que la reacción catalizada por enzimas es mucho más rápida.

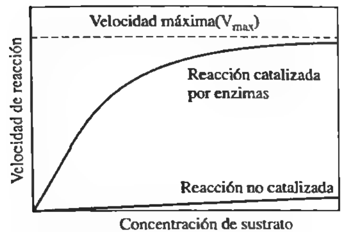


Figura 12.20 Velocidad máxima de una reacción catalizada por enzimas. Dado que sólo hay una cantidad limitada de enzima disponible, un aumento de la concentración del sustrato más allá del punto en el que la enzima se convierte en el reactivo limitante no incrementa más la velocidad. Hay una velocidad máxima para cualquier reacción catalizada por enzimas.

tre la enzima y el sustrato, la energía de activación es considerablemente menor para la reacción catalizada por enzima que para el proceso no catalizado. Esto se muestra en la figura 12.19. Aun a temperaturas apenas mayores que la temperatura ambiente, una buena cantidad de moléculas tienen suficiente energía para superar esta barrera más baja. Así, las reacciones catalizadas por enzimas pueden ocurrir con una rapidez razonable a la temperatura del cuerpo humano.

Las reacciones catalizadas por enzimas obedecen los mismos principios de cinética química que vimos antes en el capítulo. Sin embargo, la enzima misma y el mecanismo de catálisis enzimática tienen ciertas características especiales que hay que tener presentes. Primero, a causa de la forma del mecanismo, tanto la enzima como el sustrato podrían ser el reactivo limitante en el primer paso. Si el sustrato es limitante, un incremento en su concentración produce más complejo enzima-sustrato y acelera la reacción. Éste es el comportamiento esperado: aumentar la concentración de un reactivo debería aumentar proporcionalmente la rapidez. Sin embargo, si la enzima se convierte en el reactivo limitante, podría convertirse totalmente en el complejo enzima sustrato, y no habría más enzima para el resto del sustrato. Si esto sucede, un aumento adicional en la concentración del sustrato no incrementará la rapidez de la reacción. Esto implica que existe una *rapidez máxima* (quienes estudian cinética enzimática usan el término velocidad máxima) para una reacción catalizada por enzima. El comportamiento de la rapidez al aumentar la concentración de sustrato se muestra en la figura 12.20.

Las reacciones catalizadas por enzimas también se comportan de forma inusitada respecto a la temperatura. La velocidad aumenta al aumentar la temperatura, pero si la temperatura sube lo suficiente hay una caída abrupta en la velocidad, como se aprecia en la figura 12.21. Esto sucede porque el movimiento molecular y atómico aumenta al subir la temperatura, y ese movimiento puede perturbar las estructuras de las enzimas y otras proteínas. Este cambio en la estructura de las proteínas se llama **desnaturalización,** y ocurre, por ejemplo, cuando se cuece o fríe un huevo. Una vez que ha cambiado la estructura de una enzima, el sitio activo deja de existir, la catálisis enzimática se abate drásticamente y la velocidad de reacción baja hasta

Las enzimas de ciertas bacterias, como las que habitan en las fuentes termales del Parque Nacional Yellowstone, en EU, son diferentes de las enzimas humanas; pueden resistir temperaturas mucho más altas sin desnaturalizarse.

su valor no catalizado. Cabe señalar que esto sucede no mucho más arriba de los 37 °C, la temperatura del cuerpo humano. Las enzimas han evolucionado a modo de alcanzar su velocidad mínima a la temperatura corporal, y las temperaturas un poco más altas hacen que casi todas se desnaturalicen.

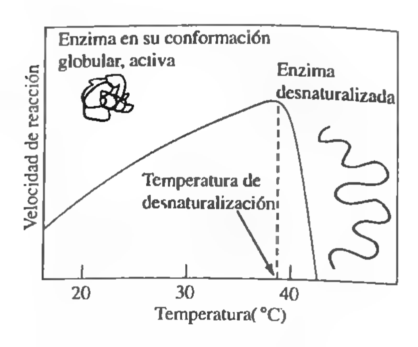


Figura 12.21 Destrucción de la actividad enzimática por altas temperaturas. A una temperatura un poco más alta que la del cuerpo hay suficiente movimiento molecular para vencer las interacciones no covalentes que mantienen la estructura de las proteínas. Esto altera la estructura de una enzima y así destruye su capacidad catalítica. El proceso por el que la estructura de la enzima se altera se llama desnaturalización.

Inhibición de enzimas

Hay otra forma de destruir la actividad de una enzima. Algunas moléculas o iones pueden encajar en el sitio activo de una enzima y permanecer ahí sin reaccionar. Semejante molécula se clasifica como **inhibidor.** Un inhibidor unido a una enzima reduce su concentración efectiva y por tanto reduce la velocidad de reacción que la enzima cataliza. Si se une suficiente inhibidor a una enzima, el efecto catalítico de ésta se abate porque la concentración de sitios activos disponibles se vuelve muy pequeña. Un ejemplo de inhibición enzimática es la acción de las sulfas sobre las bacterias. Las bacterias emplean ácido *para*–aminobenzoico y una enzima llamada dihidropteroato sintetasa para sintetizar ácido fólico, que es indispensable para su metabolismo. Las sulfas se unen a esta enzima, inhiben la síntesis de ácido fólico, y destruyen poblaciones de bacterias.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 12.6 Inhibición enzimática

La etiqueta de un envase de metanol (alcohol metílico) siempre indica que su contenido es venenoso y no debe ingerirse. La razón es que el metanol, CH_3OH, que no es muy tóxico, es metabolizado por la enzima metanol oxidasa para dar formaldehído, $H_2C{=}O$, que es muy tóxico. El envenenamiento con metanol a veces se trata administrando al paciente etanol, CH_3CH_2OH. Explique por qué.

Respuesta El etanol es un inhibidor de la metanol oxidasa.

Explicación Puesto que su forma es parecida a la del metanol, el etanol funciona como inhibidor, ocupando el sitio activo de algunas de las moléculas de metanol oxidasa. La velocidad de producción de formaldehído en el organismo es menor por lo que el efecto dañino se reduce.

Práctica de resolución de problemas 12.6

Las bacterias necesitan convertir el ácido *p*-aminobenzoico en ácido fólico para poder sobrevivir. Las sulfas interfieren este proceso. La estructura del ácido *p*-aminobenzoico es

H_2N—(anillo bencénico)—C(=O)—OH

¿Cuál de los compuestos siguientes cree usted que sea una sulfa? Explique su decisión.

HO—C(=O)— / H_2N— (anillo bencénico, sustituyentes en orto)

H_2N—(anillo bencénico)—S(=O)(=O)—NH_2

NH_2—S(=O)(=O)— / H_2N— (anillo bencénico, sustituyentes en orto)

(El texto continúa en la pág. 547.)

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Inhibidores de proteasa y SIDA

Hace poco comenzó a producirse una nueva clase de fármacos para tratar el SIDA, que ha recibido mucha publicidad. Se trata de los llamados inhibidores de proteasa, y prometen mucho en la lucha por frenar la diseminación de esta enfermedad. Su acción consiste en inhibir el crecimiento del VIH, el virus de inmunodeficiencia humana.

Como su nombre indica, los inhibidores de proteasa inhiben una enzima, VIH-1 proteasa. Esta enzima es indispensabla para la maduración del virus porque cataliza una reacción en la que una larga cadena polipeptídica se fracciona en fragmentos. Los cortes ocurren en puntos específicos de la cadena, y los fragmentos producidos por las proteasas de VIH-1 son proteínas indispensables para la supervivencia del VIH. Al igual que las bolsas de plástico para la basura que deben separarse de un rollo largo para poderse usar, estas proteínas deben recortarse del polipéptido largo para que puedan desempeñar sus funciones en el VIH. La VIH-1 proteasa produce varias proteínas distintas de esta manera. Por tanto, si fuera posible inhibir la enzima, podría interferirse la producción del virus de varias formas. (Ritonavir, uno de los nuevos inhibidores de proteasa, se ilustró en la figura 10.2, (← *pág. 399.*)

La acción de la VIH-1 proteasa, y su importancia para el VIH, es representativa de cómo se regulan las reacciones en los organismos vivos. Toma mucho menos tiempo fraccionar un polipéptido largo para formar moléculas más cortas de proteínas activas que sintetizar varias moléculas proteínicas sin previo aviso. Por ello, otras enzimas se adelantan trabajando con el DNA del virus para sintetizar el polipéptido largo, llamado pre-proteína. Luego, la VIH-1 proteasa divide la pre-proteína en fragmentos apropiados cada vez que el VIH los necesita. Si se requiere una gran cantidad de cierta proteína, se puede formar rápidamente con unos cuantos cortes en la pre-proteína, sin tener que armar un gran número de aminoácidos en el orden correcto.

La VIH-1 proteasa en realidad consiste en dos cadenas polipeptídicas que se mantienen unidas en un dímero por fuerzas de atracción no covalentes. La ilustración de la VIH-1 proteasa que se muestra aquí representa las cadenas polipeptídicas de los dos monómeros con listones y tubos en lugar de mostrar los átomos individuales. Si mostráramos la multitud de átomos de la enzima no se podría distinguir su estructura global. En el dibujo puede verse que hay un espacio abierto en la parte central, entre las dos mitades de la enzima. Éste es el sitio activo. La enzima funciona haciendo que los dos monómeros se aproximen para formar un sitio activo alrededor de la preproteína. Esto sucede en un lugar específico a lo largo de la cadena de la preproteína, y el sitio activo corta el polipéptido en ese punto ayudando a romper un enlace peptídico. Luego los dos monómeros y los dos fragmentos de polipéptido se separan. Los monómeros de VIH-1 proteasa pueden cortar después otro fragmento del mismo polipéptido, o de otro.

Estructura del dímero de VIH-1 proteasa. Las cadenas polipeptídicas se representan como listones o tubos en vez de mostrar los átomos individuales. El sitio activo es la región abierta en el centro de la molécula.

Los fármacos anti-SIDA que son inhibidores de proteasa consisten en moléculas que pueden ocupar el sitio activo de la VIH-1 proteasa, pero su estructura es lo bastante diferente de la de la pre-proteína como para que la proteasa no pueda romperla. El fármaco permanece en el sitio activo como se muestra en la segunda figura, manteniendo unido al dímero y evitando que la proteasa corte más moléculas de pre-proteína. Ya cuenta con varias moléculas inhibidoras de proteasa para el tratamiento de pacientes de SIDA; son el resultado de muchas investigaciones para determinar la estructura y el mecanismo de acción de la VIH-1 proteasa, diseñar y sintetizar moléculas que bloqueen el sitio activo, y finalmente probarlas. (Si desea más información sobre el tema, véase *Science*, 28 de junio de 1996.)

Dímero de VIH-1 proteasa con inhibidor. Una molécula de inhibidor, de la cual sólo se muestran los enlaces, ocupa el sitio activo de la VIH-1 proteasa.

12.10 CATÁLISIS EN LA INDUSTRIA

Un experto en el campo de la química industrial dijo que "Cada año más de un billón de dólares en mercancías se fabrica con la ayuda de catalizadores artificiales. Sin ellos, escasearían los fertilizantes, medicamentos, combustibles, fibras sintéticas, disolventes y detergentes. De hecho, el 90% de todos los artículos fabricados emplea catalizadores en alguna etapa de su producción". Las principales áreas de uso de catalizadores son la refinación del petróleo, la producción industrial de sustancias químicas y los controles ambientales. Aquí examinaremos unos cuantos ejemplos, y describiremos más en capítulos posteriores.

Muchas reacciones industriales emplean **catalizadores heterogéneos.** Éstos son catalizadores que están presentes en una fase diferente de la de los reactivos. Por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos están en la fase gaseosa o líquida. Se usan catalizadores heterogéneos en la industria porque es más fácil separarlos de los productos y los reactivos sobrantes, que los catalizadores homogéneos. Los catalizadores para el procesamiento químico generalmente se basan en metales y a menudo contienen metales preciosos como el platino y el paladio. En Estados Unidos la industria del procesamiento químico usa más de 600 millones de dólares en catalizadores cada año, casi la mitad de ellos en la preparación de polímeros (⇐ ***pág. 484***).

Un artículo de J. M. Thomas (*Scientific American*, abril de 1992, págs. 112-118) describe algunos usos industriales de los catalizadores. Véase también Ann M. Taylor, *Chemical and Engineering News*, 9 de marzo de 1992, págs. 27–49.

Casi 15,500 millones de libras de ácido nítrico se producen anualmente en Estados Unidos por el *proceso Ostwald*, cuyo primer paso es una oxidación regulada de amoniaco sobre un catalizador que contiene Pt en una malla de alambre fina (Figura 12.22).

$$4\,NH_3(g) + 5\,O_2(g) \xrightarrow[\text{con Pt}]{\text{catalizador}} 4\,NO(g) + 6\,H_2O(g) \qquad \Delta H° = -905.5\text{ kJ}$$

Esto va seguido de la oxidación de NO a NO_2.

$$2\,NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,NO_2(g) \qquad \Delta H° = -114.1\text{ kJ}$$

En una planta típica, una mezcla de aire con NH_3 al 10% se hace pasar muy rápidamente sobre el catalizador a una presión elevada y cerca de 850 °C. Aproximadamente el 96% del amoniaco se convierte en NO_2, lo que convierte a ésta en una de las reac-

Figura 12.22 Catalizador para la producción de ácido nítrico. Estos trabajadores están estirando sobre la boca de un reactor el catalizador de malla de platino-rodio que se usa para oxidar el amoniaco a ácido nítrico. *(Johnson Matthey)*

ciones catalíticas industriales más eficientes. El paso final es la absorción del NO_2 en agua para dar el ácido y NO, el cual se recicla en el proceso.

$$3\ NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g) \qquad \Delta H° = -138.2\ kJ$$

El ácido nítrico se produce en solución acuosa concentrada, pero mediante un procedimiento cuidadoso se puede obtener el ácido anhidro. A temperatura ambiente, el HNO_3 es un líquido incoloro con un olor acre asfixiante. La mayor parte de este ácido se convierte en nitrato de amonio mediante la neutralización con amoniaco.

$$HNO_3(ac) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

El ácido acético, CH_3CO_2H (⇐ *pág. 154*), ocupa en la industria química orgánica un lugar comparable al del ácido sulfúrico en la industria química inorgánica; en 1995 se produjeron más de 4700 millones de libras de ácido acético en Estados Unidos. Este ácido se usa ampliamente en la industria para fabricar plásticos y fibras sintéticas, como fungicida y como materia prima de muchos complementos dietéticos. Una forma de sintetizar el ácido es un ejemplo excelente de catálisis homogénea: se usa yoduro de rodio(III) para acelerar la combinación de monóxido de carbono y alcohol metílico, ambas sustancias de bajo costo, para formar ácido acético.

$$CH_3OH + CO \xrightarrow{RhI_3\ catalizador} CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O$$

Alcohol metílico + monóxido de carbono ⟶ ácido acético

El papel del catalizador de yoduro de rodio(III) en esta reacción es juntar los reactivos y permitir su reacomodo para formar los productos. El monóxido de carbono y el grupo metilo del alcohol se unen al átomo de rodio, que ayuda a transferir el grupo metilo al CO. Después de este reacomodo, el intermediario reacciona con el disolvente (agua) para formar ácido acético.

$$CO + RhI_3 \longrightarrow RhI_3CO$$

$$CH_3OH + RhI_3CO \longrightarrow CH_3RhI_3CO + OH^-$$

$$CH_3RhI_3CO + HOH \longrightarrow CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH + H^+ + RhI_3$$

Figura 12.23 Convertidor catalítico para automóvil. Los convertidores catalíticos son parte del equipo estándar de los sistemas de escape de todos los automóviles nuevos, el cual contiene dos catalizadores: uno convierte el monóxido de nitrógeno en nitrógeno y el otro convierte el monóxido de carbono e hidrocarburos en dióxido de carbono.

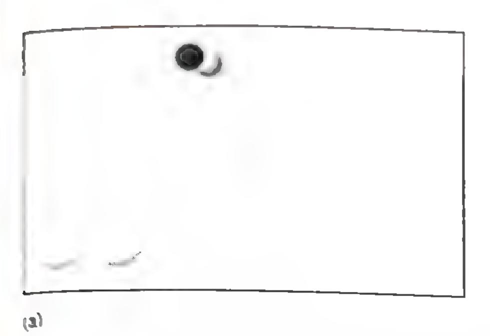
El uso de catalizadores con mayor auge es el *control de las emisiones* de los automóviles y de las plantas eléctricas. Este mercado consume grandes cantidades de metales del grupo del platino: platino, paladio, rodio e iridio. En 1994 se vendieron 52,800 kg de platino en Estados Unidos, 32% más que en 1993, para usarse en automóviles. Se vendieron para este mismo fin más de 7000 kg de paladio y rodio. Los tres metales se usan también en el procesamiento químico como catalizadores, y la industria del petróleo emplea platino y rodio para catalizar procesos de refinación.

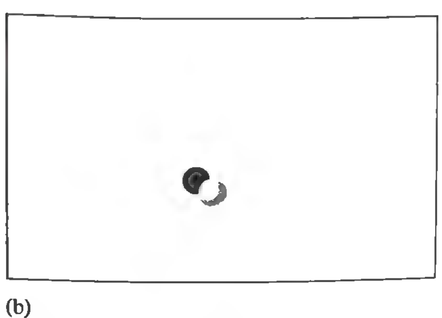
El propósito de los catalizadores del sistema de escape de un automóvil es asegurar que la combustión del monóxido de carbono y los hidrocarburos sea completa (Figura 12.23) y convertir los óxidos de nitrógeno en moléculas menos dañinas para el entorno.

$$2\ CO(g) + O_2(g) \xrightarrow{Catalizador\ de\ Pt\text{-}NiO} 2\ CO_2(g)$$

$$2\ C_8H_{18}(g) + 25\ O_2(g) \xrightarrow{Catalizador\ de\ Pt\text{-}NiO} 16\ CO_2(g) + 18\ H_2O(g)$$

2,2,4-trimetilpentano, un componente de la gasolina


(a)


(b)

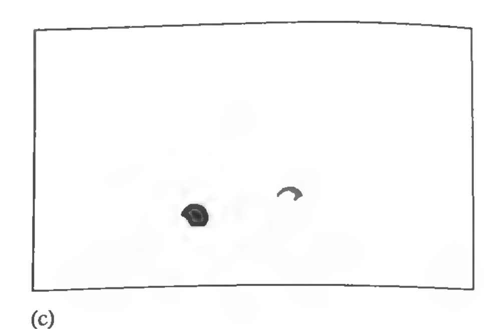

(c)

Figura 12.24 Conversión catalítica de NO a N_2 y O_2. Una superficie de platino puede acelerar la conversión de NO a N_2 y O_2 disociando el NO en átomos de N y de O. Aquí una molécula de NO (a) se acerca a la superficie, (b) interactúa con ella y (c) se disocia en un átomo de N (negro) y uno de O (gris oscuro). Todo el proceso de interacción con la superficie y disociación tarda cerca de 1.7×10^{-12} s. Una vez disociados, los átomos de N y O pueden migrar a través de la superficie y finalmente combinarse con otro átomo de N u O para formar N_2 u O_2.

A la elevada temperatura de combustión, algo de N_2 del aire reacciona con O_2 para dar NO, un contaminante peligroso del aire. La termodinámica nos dice que el monóxido de nitrógeno es inestable y debería revertirse a N_2 y O_2, pero recuerde que la termodinámica nada dice acerca de la velocidad. Desafortunadamente, la velocidad de la reversión de NO a N_2 y O_2 es baja. Por suerte, se han creado catalizadores que aceleran considerablemente esta reacción.

$$2\,NO(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} N_2(g) + O_2(g)$$

El papel del catalizador heterogéneo en las reacciones anteriores probablemente consiste en debilitar los enlaces de los reactivos y ayudar a la formación de los productos. Por ejemplo, en la figura 12.24 se muestra cómo las moléculas de NO se pueden disociar a átomos en la superficie de un catalizador de platino metálico.

Tal vez para calentar su casa use gas natural, que consiste principalmente en metano, CH_4. Aunque este gas se usa mucho, también se desperdicia demasiado porque a menudo se encuentra en zonas geográficas muy alejadas de los puntos en los que se consumen combustibles, y el transporte del gas inflamable es costoso y peligroso. Una solución para aprovechar el metano es convertirlo, en el sitio en el que se encuentra, en una sustancia más fácil de transportar como el metanol líquido, CH_3OH. El metanol puede usarse directamente como combustible, añadirse a la gasolina (como se hace en algunas partes de Estados Unidos, ***pág. 456***), o utilizarse para elaborar otras sustancias.

Figura 12.25 Metano fluye por un catalizador. *(Schmidt/University of Minnesota)*

Se ha sabido desde hace mucho que el metano puede convertirse en monóxido de carbono e hidrógeno

$$CH_4(g) + \tfrac{1}{2}\,O_2(g) \longrightarrow CO(g) + 2\,H_2(g)$$

y esta mezcla de gases se convierte fácilmente en metanol en un paso más.

$$CO(g) + 2\,H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$$

Ingenieros químicos de la University of Minnesota averiguaron que el metano puede convertirse en CO y H_2 en condiciones de temperatura muy moderadas. ¡Les bastó con encontrar el catalizador correcto! La fotografía de la figura 12.25 muestra lo que sucede cuando una mezcla de metano y oxígeno a temperatura ambiente fluye a través de un disco de cerámica caliente, con una consistencia de esponja y recubierto con platino o rodio. En lugar de oxidar el metano totalmente hasta dióxido de car-

Si desea más información sobre este descubrimiento, véase *Science*, 15 de marzo de 1996, págs. 1560-1562, y *Science*, 15 de enero de 1993, págs. 340-346.

bono y agua, el proceso produce una mezcla caliente de CO y H_2 que puede convertirse con buen rendimiento en metanol. También es posible producir otros hidrocarburos parcialmente oxidados empleando un proceso catalítico similar.

Ejercicio 12.4 Catálisis

¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son ciertas? Si alguna es falsa, cambie la redacción para hacer que se cumpla.

(a) La concentración de un catalizador homogéneo podría aparecer en la ecuación de velocidad.
(b) Un catalizador siempre se consume en la reacción global.
(c) Un catalizador siempre tiene que estar en la misma fase que los reactivos.

12.11 CLOROFLUOROCARBONOS Y LA CAPA DE OZONO

En el capítulo 1 mencionamos las investigaciones de Rowland, Molina y Crutzen, galardonadas con el premio Nobel, sobre sustancias que destruyen el ozono estratosférico, como ejemplo de la forma de hacer ciencia (← *pág. 2*). Gran parte de esa ciencia tuvo que ver con la velocidad de ciertas reacciones, así que ahora describiremos con mayor detalle el problema del ozono estratosférico.

La mayor parte de los contaminantes se elimina de la atmósfera por reacciones que ocurren en los 15 kilómetros inferiores: la región llamada **troposfera.** La adsorción en una partícula o la absorción por una gotita de agua puede causar la eliminación por precipitación. Las reacciones químicas en la fase gaseosa, en una partícula o en solución pueden convertir un contaminante en una sustancia menos dañina. Sin embargo, los compuestos formados por cloro, flúor y carbono, los **clorofluorocarbonos** o **CFC,** son tan poco reactivos que pueden permanecer en la atmósfera durante periodos muy largos. En promedio, una molécula de CFC-12, CF_2Cl_2, sobrevive unos 100 años, por ejemplo. Los CFC se mezclan con el aire de la troposfera y finalmente migran hacia la **estratosfera,** la región de la atmósfera situada entre los 15 y 50 km sobre el nivel del mar (Sección 14.2). Ahí, finalmente se descomponen por la acción de la radiación ultravioleta. Los productos de la descomposición de los CFC participan en mecanismos de reacción en la estratosfera que hacen que baje la concentración de ozono.

Los clorofluorocarbonos (CFC) son alcanos con sustituyentes halógenos como $CFCl_3$ y CF_2Cl_2.

Los CFC se usan en acondicionadores de aire como fluidos de refrigeración, y son más efectivos y mucho más seguros para esta aplicación que el amoniaco y el dióxido de azufre, que se usaban antes de inventarse los CFC. Es razonable decir que sin los CFC nuestros edificios modernos, con aire acondicionado, serían mucho más peligrosos. Los CFC también se usan como disolventes en la fabricación de productos tan diversos como componentes electrónicos y objetos metálicos fresados. Por ser muy poco reactivos, los CFC también se usan como fluidos extinguidores de incendios. Los CFC de más bajo peso molecular se usaron como propelentes de productos en aerosol como lacas para el cabello, desodorantes, medicinas y alimentos, hasta que en 1978 se prohibieron para este uso en Estados Unidos. No obstante, los CFC se siguen usando en todo el mundo en países tanto desarrollados como en vías de desarrollo. La mayor parte de sus usos importantes depende de su baja inflamabilidad y su inactividad química.

En 1974 Molina y Rowland predijeron que el uso continuado de los CFC causaría un enrarecimiento grave de la capa de ozono estratosférico de la Tierra. ¿Qué es esa capa y por qué debe preocuparnos su enrarecimiento? El ozono se forma en la estratosfera porque a esa altura la radiación ultravioleta del Sol divide las moléculas de oxígeno en átomos.

$$O_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2\ O(g)$$

Luego, los átomos de oxígeno pueden combinarse con moléculas de oxígeno para formar ozono.

$$O(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$$

Si esto fuera lo único que sucediera, la concentración de ozono en la estratosfera aumentaría continuamente. Pero también hay una reacción que destruye el ozono:

$$O(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\ O_2(g)$$

Dado que las moléculas de ozono y los átomos de oxígeno están en concentraciones muy bajas, esta reacción es relativamente lenta, pero consume ozono con suficiente rapidez como para mantener un equilibrio con la reacción de formación de ozono, de modo que en circunstancias normales la concentración de ozono en la estratosfera se mantiene constante.

La importancia del ozono en la estratosfera es que cuando los fotones del intervalo de 200–300 nm (ultravioleta cercano) chocan con las moléculas de ozono, las descomponen para producir átomos y moléculas de oxígeno:

$$O_3(g) \xrightarrow{h\nu} O_2(g) + O(g)$$

Los átomos de O de la fotodisociación del O_3 reaccionan exotérmicamente con O_2 para regenerar el O_3, así que no hay una pérdida neta de ozono por esta reacción. Sin embargo, las dos reacciones convierten la energía de los fotones ultravioleta en energía térmica, lo que hace que la temperatura de la estratosfera sea más alta a alturas mayores que más abajo. La absorción de la radiación ultravioleta es crucial para los seres vivos del planeta. El ozono de la estratosfera impide que entre el 95 y el 99% de la radiación del Sol en el ultravioleta cercano llegue a la superficie de la Tierra. Los fotones de este intervalo de 200–300 nm tienen suficiente energía para causar cáncer de la piel en los seres humanos y daños a las plantas vivas. Por cada reducción del 1% en el ozono estratosférico, un 2% adicional de esta radiación tan dañina llega a la superficie terrestre. Por tanto, el enrarecimiento del ozono podría perjudicar drásticamente nuestro entorno.

La destrucción de la capa de ozono por los CFC se inicia cuando un fotón con suficiente energía rompe el enlace carbono–cloro de una molécula de CFC. Esto produce un átomo de cloro, como se muestra aquí usando CFC-12 como ejemplo.

El átomo de cloro se escribe Cl· para hacer hincapié en que tiene un electrón no apareado y es un radical libre (⇐ **pág. 369**).

$$F{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle F}{C}}{-}Cl(g) \xrightarrow{h\nu} F{-}\underset{\displaystyle Cl}{\overset{\displaystyle F}{C}}\cdot(g) + Cl\cdot(g)$$

Luego, el átomo de cloro participa en un mecanismo de reacción en cadena. Primero se combina con una molécula de ozono para producir un radical de óxido de cloro (ClO·) y una molécula de oxígeno.

Paso 1: $Cl\cdot(g) + O_3(g) \longrightarrow ClO\cdot(g) + O_2(g)$

De este modo se destruye una molécula de ozono. Si ésta fuera la única reacción causada por esa molécula específica de CFC, no habría mucho peligro para la capa de ozono. Sin embargo, el radical ClO· puede reaccionar con un átomo de oxígeno para regenerar el cloro atómico.

Paso 2: $ClO\cdot(g) + O(g) \longrightarrow O_2(g) + Cl\cdot(g)$

La reacción neta que se obtiene sumando estos dos pasos es la conversión de una molécula de ozono y un átomo de oxígeno en dos moléculas de oxígeno:

$$O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\ O_2(g)$$

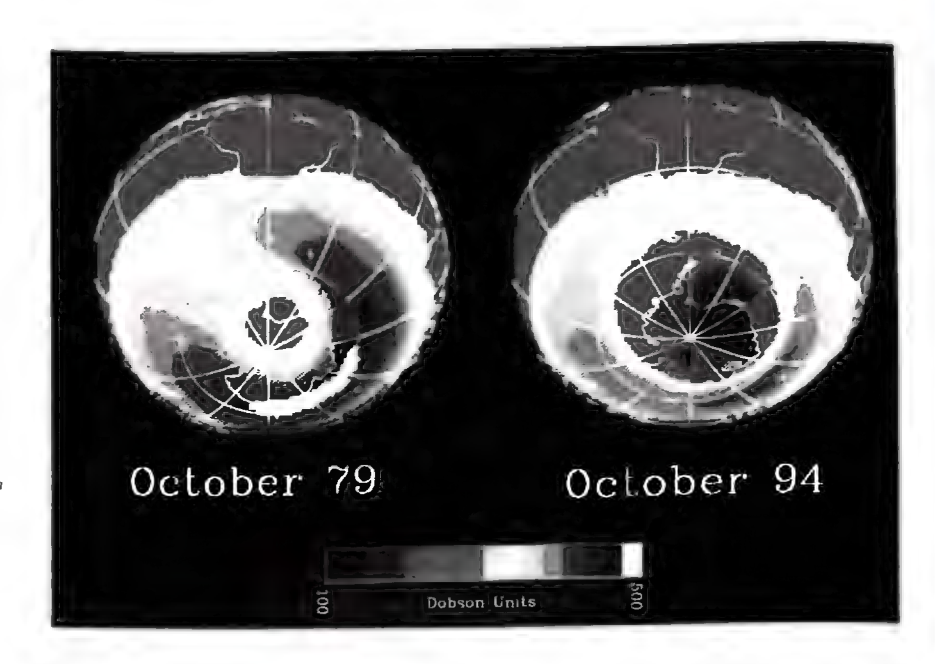


Figura 12.26 El agujero de ozono en la Antártida. La figura muestra las concentraciones promedio de ozono sobre el hemisferio sur en octubre (durante la primavera antártica). La escala de la parte inferior correlaciona el patrón de sombras con la concentración de ozono en unidades Dobson. Una unidad Dobson corresponde a 2.7 × 10^{16} moléculas de ozono por cm^3 a 0 °C y 1 atm. Las áreas de baja concentración de ozono eran mucho más grandes en 1994 que en 1979. La concentración promedio de ozono sobre el Polo Sur fue 50% más baja en octubre de 1994 que en octubre de 1979. *(NASA Total Imaging Satellite [TOMS]; instrumentos a bordo de los satelites Nimbus-7 [1979] y Metèor-3 [1994].)*

Es decir, esta reacción en cadena incrementa la velocidad con que se destruye el ozono estratosférico, pero no afecta la rapidez con que se forma ozono. Decimos que éste es un mecanismo en cadena porque los dos pasos de la reacción se pueden repetir una y otra vez. El átomo de cloro que reacciona en el paso 1 se regenera en el paso 2 y funciona como catalizador de la destrucción del ozono. Se ha estimado que un solo átomo de Cl puede destruir hasta 100,000 moléculas de O_3 antes de desactivarse o volver a la troposfera (probablemente como HCl). La catálisis de la reacción que destruye el ozono altera el equilibrio en la estratosfera porque el ozono se destruye más rápidamente que se produce, y su concentración disminuye.

Hasta 1985 no había una confirmación experimental de las advertencias de Molina y Rowland respecto a los CFC. En ese año el British Antarctic Survey informó de lo que ahora se conoce como el "agujero en el ozono", un enrarecimiento de magnitud sorprendente en el ozono durante septiembre y octubre, al final del invierno antártico (Figura 12.26). Las mediciones subsecuentes por medio de varios equipos de investigación, mostraron que la pérdida de ozono se correlaciona con concentraciones elevadas de ClO, lo que apoya la teoría de que la causa es un mecanismo de cadena en el que intervienen átomos de Cl. Sin embargo, el gran enrarecimiento del ozono sobre la Antártida no puede explicarse únicamente con los pasos 1 y 2 anteriores. En la oscuridad del invierno antártico se forma un remolino de aire intensamente frío que contiene cristales de hielo. En la superficie de esos cristales reacciones adicionales producen cloruro de hidrógeno y nitrato de cloro ($ClONO_2$). Éstos pueden reaccionar entre sí para formar moléculas de cloro.

$$HCl(g) + ClONO_2(g) \longrightarrow Cl_2(g) + HNO_3(g)$$

Cuando en la primavera vuelve la luz solar, las moléculas de cloro se fotodisocian fácilmente para dar átomos de cloro, que pueden intervenir en las reacciones de destrucción del ozono.

La energía del enlace Cl—Cl es de 243 kJ/mol de enlaces rotos, que corresponde a la energía de un fotón cuya longitud de onda es de 500 nm. Así, cualquier luz con una longitud de onda menor que unos 500 nm puede romper los enlaces Cl—Cl.

$$Cl_2(g) \xrightarrow{h\nu} 2\ Cl\cdot(g)$$

En la figura 12.27 se muestran pruebas convincentes que apoyan la teoría de que en la destrucción del ozono intervienen átomos de cloro. Instrumentos a bordo de un

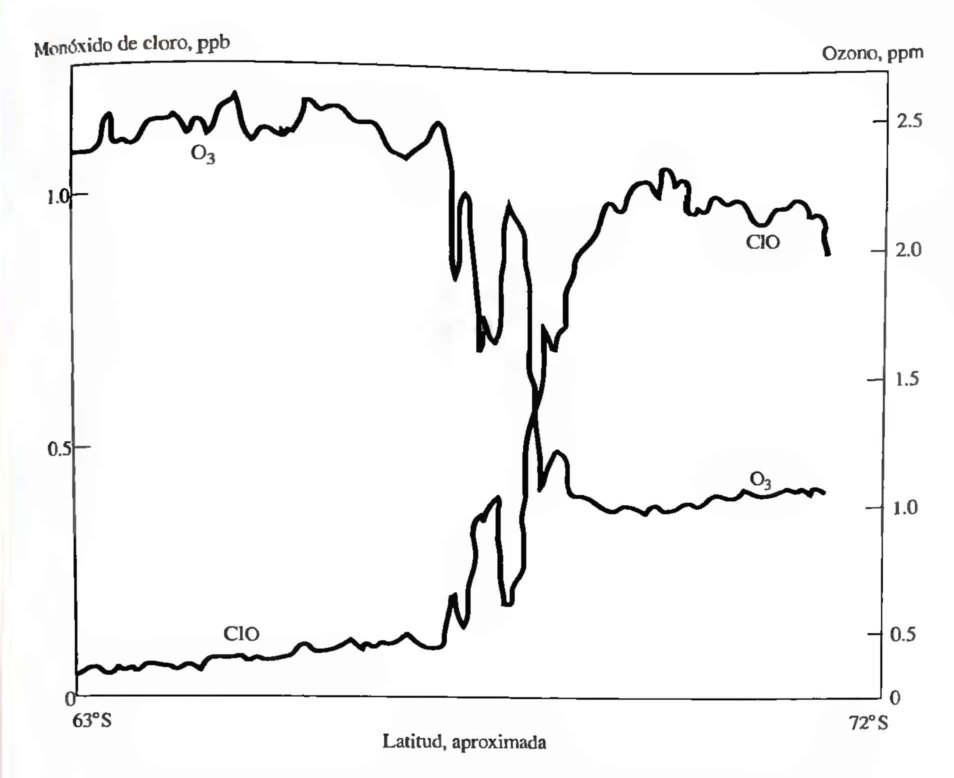


Figura 12.27 Concentraciones de ozono y monóxido de cloro. Dentro del agujero en el ozono la concentración de monóxido de cloro es alta y la de ozono es baja. Fuera del agujero sucede lo contrario. Esto concuerda con el mecanismo de destrucción del ozono, ya que se produce ClO cuando se destruye O_3. *(NASA)*

avión investigador de la NASA midieron concentraciones de ClO y O_3 simultáneamente mientras el avión se internaba en el agujero en el ozono. Puede verse que las concentraciones de ClO en el agujero eran mucho mayores que afuera, y donde $[ClO]$ era grande $[O_3]$ tenía un valor mucho más bajo. Esto corresponde al paso 1 del mecanismo de destrucción del ozono, en el que Cl reacciona con O_3 para dar ClO y O_2. En la reacción en la que se consume ozono se forma monóxido de cloro, y esto explica el hecho de que una concentración baja cuando la otra sube.

Para 1988 las mediciones por satélites y desde el suelo mostraron una disminución promedio del 2.5% en la capa de ozono en todo el mundo. Las disminuciones cerca de los polos eran aún mayores. En una banda de latitud que incluye Dublín, Moscú y Anchorage, el ozono había bajado en un 8% de enero de 1969 a enero de 1986. Se cree que la reacción catalizada por átomos de cloro de CFC explica el 80% de la pérdida observada.

En un esfuerzo por reducir el daño que los CFC han hecho a la capa de ozono estratosférica, se celebró una reunión en Montreal en 1987 cuyo resultado fue la firma en enero de 1989 del Protocolo de Montreal sobre sustancias que destruyen la capa de ozono. El protocolo, firmado por 36 países, requiere inicialmente reducir la producción y el consumo de varios de los CFC de vida más larga. Tratados firmados en Londres en 1990 y en Copenhague en 1992, aún vigentes, exigen la desaparición gradual de todas las sustancias que pueden dañar la capa de ozono. En los Estados Unidos, en 1992 la EPA prohibió la venta al detalle de pequeños recipientes (menos de 20 libras) de CFC para sistemas de aire acondicionado de vehículos y prohibió a las estaciones de servicio emitir clorofluorocarbonos, obligándolos a iniciar un programa de reciclaje de estos compuestos (Figura 12.28). Estas medidas están dando frutos. El número del 31 de mayo de 1996 de *Science* contiene un artículo en el que se informa que el cloro troposférico proveniente de los CFC alcanzó su máximo a principios de 1994 y ha estado declinando desde entonces. No obstante, el cloro estratosférico de los CFC, y su efecto sobre las concentraciones de ozono, apenas comenzará a declinar en 1999.

Figura 12.28 Reciclaje de los CFC de los sistemas de aire acondicionado de automóviles. En 1992 la EPA prohibió las emisiones de CFC de las estaciones de servicio que recargan los acondicionadores de aire, obligando a reciclar los fluidos de dichos acondicionadores. Antes, los CFC simplemente se dejaban salir a la atmósfera. *(Cortesía de Robinair Corporation)*

Retrato de un científico • *Susan Solomon y nuestra visión de la Tierra*

En 1985 un equipo británico en la Halley Bay Station en la Antártida, descubrió un agujero en la capa de ozono arriba de ese continente. Este fenómeno tan inesperado requería una explicación, y fue Susan Solomon, una joven científica de la NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), la primera en proponer una buena teoría. Mientras asistía a una conferencia sobre nubes estratosféricas polares, se dio cuenta que los cristales de hielo en las nubes podrían hacer algo más que dispersar la luz sobre la Antártida. Su intuición de química le sugirió que los cristales de hielo podrían ser una superficie propicia para las reacciones químicas de los compuestos de CFC.

En 1986, la NASA nombró a Solomon (quien entonces tenía 30 años) para llevar un equipo a la Antártida con el fin de encontrar la explicación del agujero en el ozono. Los experimentos realizados durante ese viaje mostraron que su teoría de las nubes era correcta, y una segunda expedición en ese año aportó pruebas adicionales de su validez. El equipo de Solomon y sus experimentos aportaron las primeras pruebas firmes de que existe una conexión entre los CFC y el enrarecimiento del ozono.

A los 40 años de edad, Susan Solomon es uno de los miembros más jóvenes de la National Academy of Sciences. Ella decidió ser científica a los 10 años, después de ver a Jacques Costeau en la televisión. A los 16 años Susan obtuvo el primer premio en la Chicago Science Fair por un proyecto llamado "Uso de la luz para determinar porcentaje de oxígeno", y más tarde en ese mismo año quedó en tercer lugar en un concurso similar a nivel nacional. Ella expresó que los inviernos que pasó de niña en Chicago la prepararon para sus viajes a la Antártida.

Susan Solomon en los Valles Secos.
(Susan Solomon)

En definitiva resulta más costoso seguir acondicionando el aire de un automóvil viejo. La producción de CFC-12, el refrigerante más popular para automóvil, se suspendió en Estados Unidos a fines de 1995. Aunque una buena cantidad de este refrigerante, junto con otros, se reciclará, es probable que los talleres de servicio hagan un cargo extra. Los sistemas de aire acondicionado más viejos no son compatibles con los sustitutos del CFC-12. Algunos de los sustitutos más recientes hacen que los sellos se hinchen y rompan, y los sustitutos de más bajo peso molecular escapan por los poros de las mangueras. Cuídese de los refrigerantes "milagrosos" que no dañan el ozono y que se dice sustituyen al CFC-12 sin necesidad de modificaciones porque es probable que arruinen el sistema de aire acondicionado de su automóvil.

Los fabricantes comenzaron a buscar alternativas para los CFC casi tan pronto como se hizo evidente que tarde o temprano se prohibirían. Una clase de posibles sustitutos de CFC incluye las moléculas llamadas hidroclorofluorocarbonos (HCFC). Dado que contiene un enlace C—H, una molécula de HCFC es más reactiva en la troposfera que una de CFC. Por ello, menos HCFC llegan a la estratosfera para destruir el ozono. Aún mejores son los hidrofluorocarbonos (HFC), que sólo contienen carbono, flúor e hidrógeno, y por tanto no pueden aportar átomos de cloro que catalicen la destrucción del ozono. En los refrigeradores, por ejemplo, se puede sustituir $C_2H_2F_4$ por CFC-12.

Ejercicio 12.5 Enrarecimiento del ozono

Suponga que 100 toneladas métricas del CFC cuya fórmula es CF_3Cl llegan a la estratosfera. Si una molécula de CF_3Cl puede destruir 100,000 moléculas de O_3, ¿cuántas moléculas de O_3 pueden destruir las 100 toneladas?

12.12 ESTABILIDAD TERMODINÁMICA Y CINÉTICA

Los químicos a menudo dicen que una sustancia es "estable" pero, ¿qué quieren decir con ello? Casi siempre quieren decir que la sustancia en cuestión no se descompone ni reacciona con otras sustancias que normalmente están en contacto con ella. Por ejemplo, casi cualquier químico diría que la lata que contiene la gaseosa que usted bebe es estable; perdurará mucho tiempo. El hecho de que las latas de aluminio que se tiran a la orilla de la carretera no se descomponen rápidamente es una de las razones por las que se recomienda reciclarlas. Algunas muestras se han sacado casi inalteradas de rellenos sanitarios después de 40 o 50 años.

En términos estrictos hay dos tipos de estabilidad. Ya vimos uno de ellos en el capítulo 7 (⇐ *pág. 282*). Una sustancia es *termodinámicamente estable* si no sufre

reacciones que favorecen los productos. Tales reacciones liberan energía e incrementan el desorden. Aunque acabamos de decir que el aluminio de una lata es estable, es *termodinámicamente* inestable porque su reacción con el oxígeno del aire tiene un cambio de energía libre negativo.

$$4\ Al(s) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Al_2O_3(s) \qquad \Delta G^\circ = -3164.6\ kJ$$

Sin embargo, el aluminio es *cinéticamente estable*. Aunque tiene el potencial para sufrir una reacción de oxidación que favorece a los productos, lo hace tan lentamente que permanece prácticamente inalterado durante largo tiempo. Esto sucede porque se forma una capa muy delgada de óxido de aluminio en la superficie, y esta capa impide que el oxígeno llegue al resto de los átomos de aluminio bajo la superficie. Si molemos finamente el aluminio y lo lanzamos hacia una flama, el polvo arderá, y el calor que se desprende originará un incremento en la entropía del fragmento del Universo que rodea al metal en combustión.

Otra sustancia que es *termodinámicamente inestable* pero *cinéticamente estable* es el diamante. Si consulta los datos del apéndice J, verá que la conversión de diamante en grafito tiene un cambio de energía libre negativo. Sin embargo, los diamantes no se convierten en grafito. Los anillos de compromiso llevan brillantes precisamente porque se espera que el diamante (como el amor que representa) dure mucho tiempo. Lo hace porque el cambio de la estructura de diamante a la de grafito implica remontar una barrera de energía de activación muy alta. Casi siempre, cuando un químico dice que algo es estable, quiere decir que es cinéticamente estable; sólo la barrera de energía de activación impide que reaccione con suficiente rapidez como para percibir un cambio.

Por último, pensemos en si nosotros mismos somos o no estables (termodinámica o cinéticamente). Desde un punto de vista termodinámico, casi todas las sustancias de las que estamos hechos son inestables respecto a la oxidación a dióxido de carbono, agua y otras sustancias. Es decir, con base en los cambios de energía libre, casi todos nuestros componentes deberían sufrir reacciones que favorecen a los productos y que las destruirían totalmente. Nuestras proteínas, grasas, carbohidratos e incluso DNA se deberían convertir espontáneamente en moléculas mucho más pequeñas y simples, con desprendimiento de energía térmica. Por suerte para nosotros, las reacciones por las que eso sucedería son muy lentas a temperatura ambiente y a la temperatura corporal. Sólo cuando enzimas catalizan esas reacciones ocurren con rapidez razonable. Es la combinación de inestabilidad termodinámica y estabilidad cinética lo que permite a las enzimas regular las reacciones en cualquier organismo vivo. Si no fuera por la estabilidad cinética de una amplia variedad de sustancias, todo se convertiría rápidamente en unas cuantas sustancias termodinámicamente muy estables. La vida y el entorno que conocemos serían imposibles.

PROBLEMA SINÓPTICO

Una forma excelente de producir níquel metálico puro para usarlo en aleaciones de acero especializadas como la que se muestra en la fotografía al principio del capítulo es descomponer $Ni(CO)_4$ en el vacío a una temperatura un poco más alta que la ambiente.

$$Ni(CO)_4(g) \longrightarrow Ni(s) + 4\ CO(g)$$

Por ésta y otras razones, la química de los compuestos formados por un metal de transición y monóxido de carbono ha sido un área de investigación interesante durante los últimos 30 años. Se han realizado estudios de la cinética de esta reacción de descomposición entre 47.3 °C y 66.0 °C. (Véase J. P. Day, F. Basolo y R. G. Pearson,

Journal of the American Society, vol. 90, pág. 6933, 1968.) Se propone que la reacción ocurre en cuatro pasos. El primero es

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO$$

Se obtuvieron los datos de la tabla que sigue para esta reacción a diferentes temperaturas.

Temperatura (K)	**Constante de rapidez (s^{-1})**
320.45	0.233
324.05	0.354
328.15	0.606
333.15	1.022
339.15	1.873

(a) Determine la energía de activación de esta reacción.
(b) El $Ni(CO)_4$ se forma por la reacción entre el níquel metálico y el monóxido de carbono. Si tiene 2.05 g de CO y los combina con 0.125 g de níquel, ¿cuánta cantidad de $Ni(CO)_4$ (en gramos) podrá formar como máximo?

También se estudió la sustitución del CO por otra molécula en $Ni(CO)_4$ (en los disolventes no acuosos tolueno y hexano) para entender los principios generales que rigen la química de estos compuestos. (Véase J. P. Day, F. Basolo y R. G. Pearson, *Journal of the American Chemical Society*, vol. 90, pág. 6927, 1968.)

$$Ni(CO)_4 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Ni(CO)_3P(CH_3)_3 + CO$$

Un estudio detallado de la cinética de la reacción sugirió el siguiente mecanismo:

$$Ni(CO)_4 \longrightarrow Ni(CO)_3 + CO \qquad \text{lento}$$

$$Ni(CO)_3 + P(CH_3)_3 \longrightarrow Ni(CO)_3P(CH_3)_3 \qquad \text{rápido}$$

(c) Clasifique cada paso del mecanismo como uni- o bimolecular.
(d) Muestre que si se suman los pasos del mecanismo el resultado es la ecuación balanceada de la reacción observada.
(e) ¿Hay un intermediario en esta reacción? Si lo hay, ¿cuál es?
(f) Se observó que si se duplicaba la concentración de $Ni(CO)_4$ la velocidad de reacción aumentaba en un factor de 2. La duplicación de la concentración de $P(CH_3)_3$ no afectaba la velocidad de reacción. Con base en esta información, escriba la ecuación para la reacción.
(g) ¿La ecuación de velocidad experimental apoya el mecanismo propuesto? ¿Por qué sí o por qué no?

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- definir velocidad de reacción y calcular las velocidades promedio (Sección 12.1).
- describir el efecto de las concentraciones de los reactivos sobre la velocidad de reacción y determinar las leyes y constantes de velocidad a partir de velocidades iniciales (Sección 12.2).
- determinar el orden de una reacción a partir de valores iniciales de la velocidad y usar el método de ley integrada para obtener órdenes y constantes de velocidad (Sección 12.3).

- definir y dar ejemplos de reacciones elementales unimoleculares y bimoleculares (Sección 12.4).
- mostrar con la ayuda de un perfil de energía lo que sucede cuando dos moléculas de reactivos interactúan para formar moléculas de productos (Sección 12.4).
- definir energía de activación y factor de frecuencia, y usarlos para calcular constantes de velocidad y de rapidez y valores de velocidad en diferentes condiciones de temperatura y concentración (Sección 12.5).
- deducir leyes de velocidad para reacciones elementales unimoleculares y bimoleculares (Sección 12.6).
- definir lo que es mecanismo de reacción e identificar los pasos limitantes de la velocidad e intermediarios (Sección 12.7).
- dados varios mecanismos de reacción, decidir cuál(es) concuerda(n) con la estequiometría y la ley de velocidad determinadas experimentalmente (Sección 12.7).
- explicar cómo un catalizador puede acelerar una reacción; dibujar perfiles de energía para mecanismos de reacción en presencia y ausencia de catalizadores. (Sección 12.8).
- definir los términos enzima, sustrato e inhibidor, e identificar similitudes y diferencias entre las reacciones catalizadas por enzimas y las no catalizadas (Sección 12.9).
- describir varios procesos industriales importantes que sean posibles gracias a los catalizadores (Sección 12.10).
- escribir un mecanismo de reacción que muestre cómo trazas de cloro atómico pueden reducir la concentración de ozono en la estratosfera terrestre (Sección 12.11).
- describir cómo los clorofluorocarbonos pueden afectar nuestro entorno y comentar las medidas que se están tomando para reducir los daños causados por los CFC (Sección 12.11).
- explicar la diferencia entre estabilidad termodinámica y cinética y dar al menos dos ejemplos de sustancias comunes que tienen un tipo de estabilidad pero no el otro (Sección 12.12).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

catalizador *(12.8)*
catalizadores heterogéneos *(12.10)*
catalizador homogéneo *(12.8)*
CFC *(12.11)*
cinética química *(Introducción)*
complejo activado *(12.4)*
constante de velocidad *(12.2)*
clorofluorocarbonos *(12.11)*
cofactores *(12.9)*
complejo enzima-sustrato *(12.9)*
desnaturalización *(12.9)*
ecuación de velocidad *(12.2)*
ecuación de Arrhenlus *(12.5)*
embonamiento inducido *(12.9)*
energía de activación **(E_a)** *(12.4)*
enzima *(12.9)*
estado de transición *(12.4)*
estratosfera *(12.11)*
factor estérico *(12.4)*
inhibidor *(12.9)*
inicial *(12.2)*
intermediarios *(12.7)*
intermediarios de reacción *(12.7)*
Ley de velocidad *(12.2)*
mecanismo de reacción *(12.7)*
orden de reacción global *(12.3)*
paso limitante de la velocidad *(12.7)*
reacción homogénea *(12.1)*
reacción unimolecular *(12.4)*
reacciones elementales bimoleculares *(12.4)*
reacciones elementales *(12.4)*
reacciones heterogéneas *(12.1)*
sustrato *(12.9)*
troposfera *(12.11)*
velocidad *(12.1)*
velocidad de reacción *(12.1)*
velocidad sitio activo *12.9)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-12.A. La sección 12.5 explica la relación entre temperatura y velocidad de reacción. Como regla práctica, un incremento de 10 K en la temperatura aumenta la velocidad de reacción entre 2 y 4 veces.

(a) ¿Qué energía de activación tiene una reacción química "típica" a 298 K?

(b) Si un catalizador incrementa la velocidad de una reacción proporcionando un mecanismo con menor energía de activación, ¿qué efecto espera que un incremento de 10 K en la temperatura tenga sobre la velocidad de una reacción cuya energía de activación no catalizada de 75 kJ/mol ha sido abatida a la mitad de este valor (a 298 K) por la adición de un catalizador?

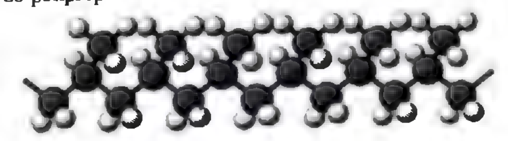
PC-12.B. Un texto de introducción a la química dice "El dioxígeno reacciona consigo mismo para formar trioxígeno, ozono, según la ecuación 3 $O_2 \rightarrow$ 2 O_3." Como estudiante de química ¿qué le criticaría a este enunciado?

PC-12.C. Un compañero consulta con usted acerca de un problema relacionado con la reacción entre el monóxido de nitrógeno y el oxígeno en fase gaseosa. Le dijeron que la reacción es de segundo orden respecto al monóxido de nitrógeno y de primer orden respecto al dioxígeno, así que la expresión de velocidad es velocidad = $k[NO]^2[O_2]$. Le han pedido que proponga un mecanismo para esta reacción, y él sugiere esta ecuación única:

$$NO + NO + O_2 \longrightarrow NO_2 + NO_2$$

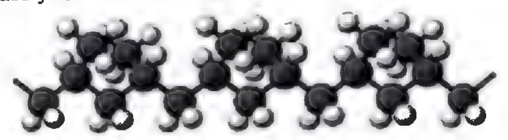
Él le pregunta a usted su opinión acerca de si es correcta la ecuación. ¿Cuál sería su respuesta?

PC-12.D. El polipropileno (*pág. 488, Tabla 11.10*) es un tipo importante de plástico, y se producen 2.7 millones de toneladas de él cada año en Estados Unidos. Las propiedades del polipropileno pueden ajustarse modificando el método de preparación. Por ejemplo, se pueden obtener puntos de fusión entre 130 y 160°C utilizando un catalizador apropiado para polimerizar el propileno (propeno, C_3H_6). Dos tipos importantes de polipropileno son el isotáctico, en el que todos los gru-



polipropileno isotáctico

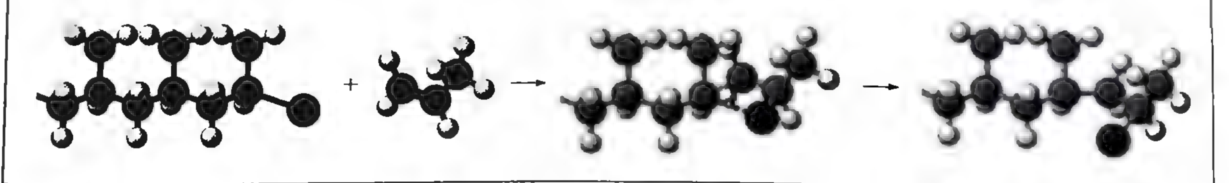
pos metilo están en el mismo lado de la cadena polimérica, y el sindiotáctico, en el que los grupos metilo se alternan entre un lado y el otro de la cadena.



polipropileno sindiotáctico

Suponga que forma parte de un equipo que está diseñando un nuevo catalizador para polimerizar el propileno. Su catalizador tendrá un átomo de circonio en el centro de una estructura formada por átomos de carbono e hidrógeno. El átomo de circonio sujetará la cadena de polipropileno en crecimiento enlazándose a un extremo. Además, el átomo metálico atraerá una molécula de propileno y se enlazará con ella antes de transferir la cadena de polipropileno en crecimiento al otro extremo de la nueva molécula de propileno. El proceso se muestra abajo.

¿Qué forma sería lógico que tuviera el resto de la molécula de catalizador que rodea al átomo de metal si se quiere producir polipropileno isotáctico? Podría ser útil construir modelos moleculares para ver cómo hay que agregar cada nueva molécula de propileno a la cadena polimérica en crecimiento de modo que todos los grupos metilo queden del mismo lado.



Preguntas de repaso

1. Por cuál de los siguientes métodos se puede determinar la expresión de velocidad de una reacción química?
   (a) Cálculos téoricos
   (b) Medir la velocidad de reacción en función de la concentración de las especies que reaccionan
   (c) Medir la velocidad de reacción en función de la temperatura
2. Cite al menos tres factores que afecten la velocidad de una reacción química.
3. Utilizando la expresión Velocidad = $k[A]^2[B]$, defina el orden de la reacción respecto a A y a B y el orden global.
4. Dibuje un diagrama de energía de reacción para un proceso exotérmico. Marque las energías de activación de los procesos hacia adelante y hacia atrás y explique cómo puede calcularse el cambio de energía neto de la reacción.

5. Dibuje un diagrama de energía de reacción para un proceso endotérmico. Marque las energías de activación de los procesos hacia adelante y hacia atrás y explique cómo puede calcularse el cambio de energía neto de la reacción.
6. Indique si cada una de las afirmaciones siguientes es verdadera o falsa. Modifique la redacción de las afirmaciones falsas para hacer que sean ciertas.
(a) Es posible modificar la constante de velocidad de una reacción cambiando la temperatura.
(b) A medida que una reacción de primer orden avanza a temperatura constante, la velocidad se mantiene constante.
(c) La constante de velocidad de una reacción es independiente de las concentraciones de los reactivos.
(d) A medida que una reacción de primer orden avanza a temperatura constante, cambia la constante de velocidad.
7. ¿Qué es un catalizador? ¿Qué efecto tiene sobre la barrera energética de una reacción? ¿Qué distingue una enzima de un catalizador?
8. Defina los términos "enzima", "sustrato" e "inhibidor", y dé el nombre de un ejemplo de cada tipo de molécula.
9. Explique la diferencia entre un catalizador homogéneo y uno heterogéneo. Dé un ejemplo de cada uno.
10. Defina los términos "reacción elemental unimolecular" y "reacción elemental bimolecular" y dé un ejemplo de cada una.
11. Utilizando una ecuación, defina los términos "energía de activación" y "factor de frecuencia".
12. ¿La capa de ozono tiene algo que ver con el calentamiento global (efecto de invernadero)? Explique. (Si sabe a ciencia cierta qué es el calentamiento global, consulte una fuente científica, no un diario ni una revista popular.)
13. Explique la diferencia entre estabilidad termodinámica y estabilidad cinética. Dé dos ejemplos de sustancias comunes que tengan un tipo de estabilidad pero no el otro.

Velocidad de reacción

14. Considere la disolución del azúcar como un tipo sencillo de reacción química. ¿Qué proceso es más rápido: disolver con agitación en un vaso de agua 10 gramos de (a) azúcar cande (cristales grandes de azúcar), (b) terrones de azúcar, (c) azúcar granulada o (d) azúcar refinada? Utilizando el concepto de reacción heterogénea, explique su respuesta. Si no está seguro de cuál es más rápido, ¡pruébelos todos!

15. Para la reacción hipotética $2\ A \rightarrow B + C$, trace curvas cualitativamente correctas de las concentraciones de A, B y C contra el tiempo, suponiendo que se parte de A puro. Explique cómo determinaría, a partir de esas curvas, (a) la velocidad inicial de la reacción y (b) la velocidad final (es decir, la velocidad cuando el tiempo tiende al infinito).

16. A continuación se dan datos experimentales para la reacción hipotética $A \rightarrow 2\ B$.

Tiempo (min)	[A] (mol/L)
0.00	1.000
10.0	0.833
20.0	0.714
30.0	0.625
40.0	0.555

(a) Trace una gráfica con estos datos, conecte los puntos y con una línea calcule la velocidad de cambio de [A] para cada intervalo de 10 s desde 0 hasta 40 s. ¿Por qué podría disminuir la velocidad de cambio de un intervalo al siguiente?
(b) ¿Qué relación hay entre la velocidad de cambio de [B] y la de [A] en el mismo intervalo de tiempo? Calcule la velocidad de cambio de [B] para el intervalo de 10 a 20 s.

17. Un compuesto llamado acetato de fenilo reacciona con agua según la ecuación

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—C_6H_5 + H_2O \longrightarrow$$
acetato de fenilo

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—O—H + C_6H_5—O—H$$
ácido acético fenol

Se obtuvieron los siguientes datos a 5 °C.

Tiempo (min)	[Acetato de fenilo] (mol/L)
0	0.55
0.25	0.42
0.50	0.31
0.75	0.23
1.00	0.17
1.25	0.12
1.50	0.085

(a) Trace una gráfica con estos datos y describa la forma de la curva. Compárela con la figura 12.3.
(b) Calcule la velocidad de cambio de la concentración de acetato de fenilo durante el periodo de 0.20 a 0.40 min, y luego durante el periodo de 1.2 a 1.4 min. Compare los valores y explique por qué uno es más pequeño que el otro.
(c) Determine la velocidad de cambio de la concentración de fenol durante el periodo de 1.00 min a 1.25 min.

Efecto de la concentración sobre la velocidad de reacción

18. Una esfera de aluminio de 1.0 cm de diámetro se coloca en NaOH acuoso concentrado, y se vigila la velocidad de reacción midiendo la velocidad de desprendimiento de H_2 gaseoso. ¿En qué factor cambiará esta velocidad de reacción si la esfera de aluminio se corta exactamente a la mitad y las dos mitades se colocan en la solución? Puede suponer que la velocidad de reacción es proporcional al área expuesta. Si tuviera que acelerar esta reacción lo más posible sin elevar la temperatura, ¿qué haría con el aluminio?

19. Si una reacción tiene la expresión experimental Velocidad = $k[A]^2$, explique qué sucede con ésta cuando (a) se triplica la concentración de A y (b) se reduce a la mitad la concentración de A.

20. Una reacción tiene la expresión experimental Velocidad = $k[A]^2[B]$. Si la concentración de A se duplica y la de B se reduce a la mitad, ¿qué ocurre con la velocidad de reacción?

21. La reacción de $CO(g) + NO^2(g)$ es de segundo orden respecto a NO_2 y de orden cero en CO a temperaturas menores que 500 K.
(a) Escriba la expresión de velocidad para la reacción.
(b) ¿Cómo cambiará la velocidad de reacción si la concentración de NO_2 se reduce a la mitad?
(c) ¿Cómo cambiará la velocidad de reacción si la concentración de CO se duplica?

22. El bromuro de nitrosilo, NOBr, se forma a partir de NO y Br_2.

$$2\,NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2\,NOBr(g)$$

Los experimentos indican que la reacción es de primer orden respecto a Br_2 y de segundo orden respecto a NO.
(a) Escriba la expresión de velocidad para la reacción.
(b) Si la concentración de Br_2 se triplica, cómo cambiará la velocidad de reacción?
(c) ¿Qué sucede con la velocidad de reacción si se duplica la concentración de NO?

Ley de velocidad y orden de reacción

23. Para cada una de las expresiones siguientes, indique el orden de reacción respecto a cada reactivo.
(a) Velocidad = $k[A][B]^2$
(b) Velocidad = $k[A][B]$
(c) Velocidad = $k[A]$
(d) Velocidad = $k[A]^3[B]$

24. Una reacción entre las moléculas A y B ($A + B \rightarrow$ productos) es de segundo orden respecto a B. ¿Cuál ecuación de velocidad no puede ser correcta?
(a) Velocidad = $k[A][B]$
(b) Velocidad = $k[A][B]^2$
(c) Velocidad = $k[B]^2$

25. Para la reacción de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ con agua (Sección 12.1),

$$Pt(NH_3)_2Cl_2 + H_2O \longrightarrow Pt(NH_3)_2(H_2O)Cl^+ + Cl^-$$

la expresión de velocidad se dio como Velocidad = $k[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, con $k = 0.090$/h. Calcule la velocidad de reacción inicial si la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ es (a) 0.010 M, (b) 0.020 M y (c) 0.040 M. ¿Cómo cambia la velocidad de desaparición de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ al variar su concentración inicial? ¿Qué relación tiene esto con la ley de velocidad? ¿Cómo afecta la concentración inicial de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ la velocidad de aparición de Cl^- en la solución?

26. El acetato de metilo, CH_3COOCH_3, reacciona con una base para romper uno de los enlaces C—O.

$$CH_3C(=O)—O—CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3C(=O)—O^-(ac) + HO—CH_3(ac)$$

La expresión de velocidad es Velocidad = $k[CH_3COOCH_3][OH^-]$, donde $k = 0.14$ L/mol·s a 25 °C. ¿Con qué velocidad inicial desaparece el actato de metilo cuando ambos reactivos, CH_3COOCH_3 y OH^-, tienen una concentración de 0.025 M? ¿Con qué velocidad aparece inicialmente el alcohol metílico, CH_3OH, en la solución?

27. Se ha estudiado la transferencia de un átomo de oxígeno de NO_2 a CO a 540 K:

$$CO(g) + NO_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

Se obtuvieron los datos que se muestran. Úselos para
(a) escribir la expresión de velocidad.
(b) Determinar el orden de reacción respecto a cada reactivo.
(c) Calcular la constante de velocidad, dando sus unidades correctas.

Velocidad inicial (mol/L·hr)	Concentración inicial (mol/L) [CO]	$[NO_2]$
5.1×10^{-4}	0.35×10^{-4}	3.4×10^{-8}
5.1×10^{-4}	0.70×10^{-4}	1.7×10^{-8}
5.1×10^{-4}	0.18×10^{-4}	6.8×10^{-8}
1.0×10^{-3}	0.35×10^{-4}	6.8×10^{-8}
1.5×10^{-3}	0.35×10^{-4}	10.2×10^{-8}

28. Un estudio de la reacción $2\,A + B \rightarrow C + D$ dio estos resultados:

Experimento	Concentración inicial (mol/L) [A]	[B]	Velocidad inicial (mol/L·s)
1	0.10	0.05	6.0×10^{-3}
2	0.20	0.05	1.2×10^{-2}
3	0.30	0.05	1.8×10^{-2}
4	0.20	0.15	1.1×10^{-1}

(a) Determine la expresión de velocidad y el orden respecto a A y a B de esta reacción.
(b) Calcule la constante de velocidad para la reacción, dando las unidades correctas para k.

29. La bromación de acetona se cataliza con ácido.

$$CH_3COCH_3 + Br_2 + H_2O(\ell) \xrightarrow{\text{catalizador ácido}} CH_3COCH_2Br + H_3O^+ + Br^-$$

Se midió la velocidad de desaparición del bromo para varias concentraciones iniciales distintas (todas en mol/L) de acetona, bromo y ion hidronio.

Concentración inicial (mol/L)			Velocidad inicial de cambio $[Br_2]$ (mol/L-s)
$[CH_3COCH_3]$	$[Br_2]$	$[H_3O^+]$	
0.30	0.05	0.05	5.7×10^{-5}
0.30	0.10	0.05	5.7×10^{-5}
0.30	0.05	0.10	12.0×10^{-5}
0.40	0.05	0.20	31.0×10^{-5}
0.40	0.05	0.05	7.6×10^{-5}

(a) Deduzca la expresión de velocidad para la reacción y dé el orden respecto a cada reactivo.
(b) ¿Qué valor numérico tiene k, la constante de velocidad?
(c) Si $[H_3O^+]$ se mantiene en 0.050 M, y tanto $[CH-_3COCH_3]$ como $[Br_2]$ son 0.10 M, ¿qué velocidad tiene la reacción?

30. Uno de los principales irritantes oculares del esmog es el formaldehído, CH_2O, que se forma por la reacción entre el ozono y el etileno.

$$C_2H_4(g) + O_3(g) \longrightarrow 2\ CH_2O(g) + \frac{1}{2}\ O_2(g)$$

(a) Determine la expresión de velocidad para la reacción usando los datos de la tabla que sigue. ¿Qué orden tiene la reacción respecto a O_3? ¿Y respecto a C_2H_4?
(b) Calcule la constante de velocidad, k.
(c) Calcule la velocidad de reacción cuando $[C_2H_4]$ y $[O_3]$ son ambas 2.0×10^{-7} M.

Concentración inicial (mol/L)		Velocidad inicial de formación CH_2O (mol/L·s)
$[O_3]$	$[C_2H_4]$	
0.50×10^{-7}	1.0×10^{-8}	1.0×10^{-12}
1.5×10^{-7}	1.0×10^{-8}	3.0×10^{-12}
1.0×10^{-7}	2.0×10^{-8}	4.0×10^{-12}

31. Este problema requiere trabajar con las ecuaciones de la tabla 12.1 con una concentración inicial $[A]_0$ de 1.0 mol/L y una constante k con valor numérico de 1.0 en las unidades apropiadas, grafique [A] contra el tiempo para el intervalo de 0 a 5 s utilizando cada tipo de ley integrada de velocidad. Compare sus resultados con la figura 12.5.

32. Estudios de la desintegración de núcleos radiactivos muestran que la *rapidez de desintegración* de una muestra radiactiva es proporcional a la *cantidad* de la especie radiactiva presente. Una vez que ha desaparecido la mitad de la radiactividad, la *velocidad* de desintegración tiene sólo la mitad de su valor original. ¿La desintegración es un proceso de orden 0, 1 o 2? (*Sugerencia:* véase la Tabla 12.1.)

Perpectiva nanoescalar: reacciones elementales

33. Utilizando un juego de modelos moleculares, construya modelos de *cis*−2−buteno, *trans*−2−buteno y el estado de transición o complejo activado. ¿Cuánta fuerza necesita aplicar a los modelos para convertir el reactivo en producto pasando por el complejo activado? Desde luego, la respuesta dependerá del juego para modelar que use.

34. De las reacciones que siguen indique cuáles son unimoleculares y elementales, cuáles son bimoleculares y elementales y cuáles no son elementales:

(a) $CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$
(b) $O_3(g) + O(g) \longrightarrow 2\ O_2(g)$
(c) $Mg(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + Mg(OH)_2(s)$
(d) $O_3(g) \longrightarrow O_2(g) + O(g)$
(e) $HCl(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + Cl^-(ac)$
(f) $I^-(g) + CH_3Cl(g) \longrightarrow ICH_3(g) + Cl^-(g)$
(g) $C_2H_6(g) \longrightarrow C_2H_4(g) + H_2(g)$
(h) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \longrightarrow 2\ NH_3(g)$
(i) $O_2(g) + O(g) \longrightarrow O_3(g)$

Temperatura y velocidad de reacción

35. La velocidad de desintegración de un sólido radiactivo es independiente de la temperatura de ese sólido (al menos para temperaturas fáciles de obtener en el laboratorio). ¿Qué significa esta observación acerca de la energía de activación de este proceso?

36. De la figura que muestra el perfil energético de la reacción entre el ozono y el oxígeno atómico, deduzca la energía de activación para esa reacción. Luego determine el *cociente* de dos valores de la velocidad de esta reacción, la primera a temperatura ambiente (25 °C) y la segunda a 50 °C. Suponga que las concentraciones iniciales son iguales a ambas temperaturas.

37. Suponga que se midió una constante de velocidad de reacción a dos temperaturas distintas, T_1 y T_2, y que su valor fue k_1 y k_2, respectivamente.
(a) Escriba la ecuación de Arrhenius para cada temperatura.
(b) Combinando estas dos ecuaciones, deduzca una expresión para el *cociente* de las dos constantes de rapidez, k_1/k_2. Use esta fórmula para resolver los dos problemas que siguen.

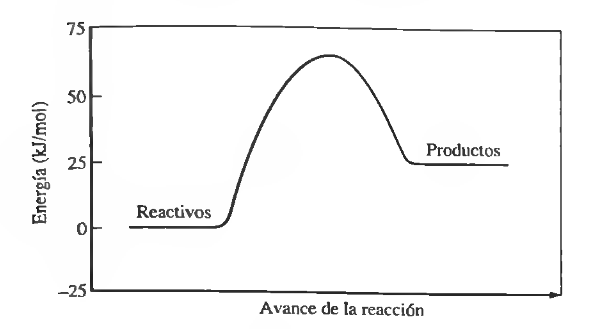
38. Suponga que una reacción química tiene una energía de activación de 76 kJ/mol, como en el ejemplo de la figura 12.11. ¿En qué factor aumenta la velocidad de reacción a 50 °C respecto a su velocidad a 25 °C?

39. Una reacción química tiene una energía de activación de 30 kJ/mol. Si tuviera que reducir a una milésima parte la velocidad que tiene esta reacción a temperatura ambiente (25 °C) reduciendo la temperatura, ¿cuál sería la temperatura final?

Leyes de velocidad para reacciones elementales

40. Para la reacción hipotética A + B → C + D, la energía de activación es de 32 kJ/mol. Para la reacción inversa (C + D → A + B), la energía de activación es de 58 kJ/mol. ¿La reacción A + B → C + D es exotérmica o endotérmica?

41. Use el diagrama que sigue para contestar las preguntas.
(a) ¿La reacción es exotérmica o endotérmica?
(b) ¿Qué valor aproximado tiene ΔE para la reacción hacia adelante?
(c) Calcule la energía de activación en cada dirección.
(d) Se encuentra un catalizador que baja la energía de activación de la reacción en unos 10 kJ/mol. ¿Cómo afectará este catalizador la rapidez de la reacción inversa?



Mecanismos de reacción

42. Experimentalmente se ha visto que la reacción de dióxido de nitrógeno con flúor

Reacción global: $2\ NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2\ FNO_2(g)$

tiene la siguiente expresión de velocidad:

Velocidad de reacción inicial = $k[NO_2][F_2]$

y se cree que la reacción ocurre en dos pasos, el primero muy lento y el segundo rápido.

Paso 1 (lento): $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow FNO_2(g) + F(g)$
Paso 2 (rápido): $NO_2(g) + F(g) \longrightarrow FNO_2(g)$

Esto es, NO_2 y F_2 producen primero una molécula del producto (FNO_2) y un átomo de F, y luego éste reacciona con más NO_2 para dar otra molécula del producto. Muestre que la suma de esta sucesión de reacciones da la ecuación balanceada de la reacción global. ¿Qué etapa determina la velocidad?

43. El óxido de nitrógeno se reduce con hidrógeno para dar agua y nitrógeno

$$2\ H_2(g) + 2\ NO(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

y un posible mecanismo para esta reacción es una sucesión de tres pasos elementales.

$$2\ NO \rightleftharpoons N_2O_2$$
$$N_2O_2(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$$
$$N_2O(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + H_2O(g)$$

Demuestre que la suma de estos pasos da la reacción neta.

Catalizadores y velocidad de reacción

44. ¿Cuáles de las siguientes afirmaciones son verdaderas?
(a) La concentración de un catalizador homogéneo puede aparecer en la expresión de velocidad.
(b) Un catalizador siempre se consume en la reacción.
(c) Un catalizador siempre debe estar en la misma fase que los reactivos.
(d) Un catalizador puede alterar el curso de una reacción y permitir la obtención de diferentes productos.

45. Las reacciones de hidrogenación, procesos en los que se añade H_2 a una molécula, suelen catalizarse. Un excelente catalizador es un metal finamente dividido suspendido en el disolvente en el que se efectúa la reacción. Como ejemplo, explique por qué el rodio finamente dividido, es un catalizador mucho más eficiente que un bloque pequeño del metal.

46. ¿En cuáles de las reacciones siguientes interviene, aparentemente, un catalizador? En esos casos, indique si el catalizador es homogéneo o heterogéneo.
(a) $CH_3CO_2CH_3(ac) + H_2O(\ell) + H_3O^+(ac) \longrightarrow CH_3CO_2H(ac) + CH_3OH(ac) + H_3O^+(ac)$
(b) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g)$
(c) $2\ H_2(g) + O_2(g) + Pt(s) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + Pt(s)$
(d) $NH_3(ac) + CH_3Cl(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow Cl^-(ac) + NH_4^+(ac) + CH_3OH(ac)$

47. En solución ácida, el formiato de metilo forma alcohol metílico y ácido fórmico.

$$HCO_2CH_3(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow HCO_2H(ac) + CH_3OH(ac)$$

formiato de metilo — ácido fórmico — alcohol metílico

La expresión de velocidad es: Velocidad = $k[HCO_2CH_3][H_3O^+]$. ¿Por qué aparece H_3O^+ en la expresión de velocidad pero no en la ecuación global de la reacción?

48. Suponga que una constante de velocidad para una reacción no catalizada se describe con la ecuación de Arrhenius con una energía de activación E. La introducción de un catalizador baja la energía de activación al valor E' y con ello incrementa la constante de velocidad al valor k'. Escribiendo primero la ecuación de Arrhenius tanto para k como para k', deduzca una expresión para el cociente k/k' en términos de E' y E; suponga que el factor pre-exponencial A y la temperatura T son constantes. Utilice esta ecuación para resolver los dos problemas que siguen.

49. Suponga que se encontró un catalizador para la reacción del ejercicio 12.3 que reduce la energía de activación a cero. ¿Cuál sería el factor de aumento de la velocidad de esta reacción a 370 K?

50. En la explicación de la figura 12.15, se dijo lo siguiente: "Bajar la energía de activación de 262 kJ/mol para la reacción no catalizada, a 115 kJ/mol para el proceso catalizado, hace que la reacción catalizada sea 10^{15} veces más rápida". Demuestre esto.

Enzimas: catalizadores biológicos

51. En la sección 12.9 hay una buena cantidad de términos de química y bioquímica que podrían ser nuevos para usted. Escriba en uno o dos enunciados una definición de cada uno de los términos siguientes, utilizando otras referencias además de este texto si es necesario:

enzima	máximo	VIH proteasa
cofactor	velocidad	inhibición

polipéptidos	sustrato	complejo enzima-sustrato
monómero	sitio activo	embonamiento inducido
polisacáridos	proteínas	proteínas globulares
lisozima	dímero	desnaturalización
	hidrólisis	

52. Cuando las enzimas están presentes en concentraciones muy bajas su efecto sobre la velocidad de reacción puede describirse como una cinética de primer orden. ¿En qué factor cambia la velocidad de una reacción catalizada por enzima cuando la concentración de ésta cambia de 1.5×10^{-7} M a 4.5×10^{-6} M?
53. Cuando los sustratos están presentes en concentraciones relativamente altas y son catalizados por enzimas, el efecto de un cambio en la concentración del sustrato sobre la velocidad de reacción puede describirse como una cinética de orden cero. ¿En qué factor cambia la velocidad de una reacción catalizada por enzima cuando la concentración del sustrato cambia de 1.5×10^{-3} M a 4.5×10^{-2} M?

Catálisis en la industria

54. En el primer párrafo de la sección 12.10 del texto se cita a un experto en el campo de la química industrial. Explique su afirmación a la luz de su entendimiento de la naturaleza de los catalizadores: ¿por qué *son* tan importantes los catalizadores?
55. ¿Por qué los catalizadores homogéneos son más difíciles de separar de los productos y reactivos sobrantes, que los heterogéneos?
56. La producción del fertilizante nitrato de amonio implica cuatro reacciones:

$$4\ NH_3(g) + 5\ O_2(g) \longrightarrow 4\ NO(g) + 6\ H_2O(g)$$
$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$
$$3\ NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + NO(g)$$
$$HNO_3(ac) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

Describa cada una como reacción de oxidación-reducción, reacción ácido-base o algún otro tipo. ¿En qué tipo de reacción se usa el catalizador?
57. Encuentre todos los ejemplos de reacciones descritas en este capítulo que se catalicen con metales. ¿Esos metales son de los grupos principales o de transición? ¿De qué tipo de reacciones químicas se trata, ácido-base u oxidación-reducción? ¿Puede sacar conclusiones acerca de las reacciones químicas catalizadas con metales, con base en estos ejemplos?

Clorofluorocarbonos y la capa de ozono

58. Escriba las fórmulas químicas de todos los CFC con un átomo de carbono posibles.
59. ¿Los CFC son tóxicos? Al considerar esta pregunta, recuerde qué compuestos se usaban en refrigeración antes de inventarse los CFC. Busque la toxicidad de estos compuestos en la biblioteca.
60. ¿Los CFC pueden catalizar la destrucción del ozono en la estratosfera de noche? Explique.
61. ¿El ozono puede formarse en la estratosfera de noche? Explique por qué sí o por qué no.
62. ¿Por qué es importante la cinética química para entender el problema ambiental que representan los clorofluorocarbonos en la capa de ozono?
63. Explique por qué la gráfica de las mediciones con instrumentos del avión de investigación ER-2 de la NASA (Figura 12.27) presenta pruebas convincentes de que el mecanismo de reacción propuesto para el agujero en el ozono es el correcto.

Estabilidad termodinámica y cinética

64. Se producen millones de toneladas de ácido acético cada año, en buena parte por la reacción de metanol y monóxido de carbono:

$$CH_3OH(\ell) + CO(g) \longrightarrow CH_3COOH(\ell)$$

(a) Calculando el cambio estándar de energía libre $\Delta G°$ para esta reacción, demuestre que favorece a los productos (Capítulo 7). Use valores termodinámicos del apéndice J; $\Delta G_f°$ para el ácido acético líquido es de -389.9 kJ/mol.
(b) Determine el cambio estándar de energía libre $\Delta G°$ para la reacción del metanol, del monóxido de carbono y del ácido acético con oxígeno para formar dióxido de carbono gaseoso y agua líquida.
(c) Con base en este resultado, determine cuáles de las siguientes especies son cinéticamente estables y cuáles son termodinámicamente estables.
$CH_3OH(\ell)$, $CO(g)$, $CH_3COOH(\ell)$, $CO_2(g)$, $H_2O(\ell)$
(d) ¿Cómo pueden existir las sustancias cinéticamente estables si no son termodinámicamente estables?
(e) Éste es un proyecto de grupo: estime o consulte:

- el número de kilogramos de CH_3OH que se producen cada año
- el número de kilogramos de CO que hay en toda la atmósfera
- el número de kilogramos de CH_3COOH que se producen cada año
- el número de kilogramos de H_2O que hay en la Tierra
- el número de kilogramos de CO_2 que hay en la atmósfera

¿Qué le dicen estos datos acerca de la diferencia entre la estabilidad cinética y la termodinámica?
(f) De hecho, el carbono del CO_2 es termodinámicamente *inestable* respecto al carbono del carbonato de calcio o piedra caliza. Demuestre esto calculando el cambio estándar de energía libre para la reacción de la cal (CaO(s)) con CO_2 para formar carbonato de calcio.

Preguntas generales

65. El monóxido de nitrógeno puede reducirse con hidrógeno

$$2\ H_2(g) + 2\ NO(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + N_2(g)$$

Experimentalmente se observa que si se reduce a la mitad la concentración de H_2, la velocidad de reacción se reduce a la mitad. Además, si la concentración de NO se aumenta en un factor de 3, la velocidad aumenta en un factor de 9. Escriba la ecuación para esta reacción.
66. Una reacción que podría ocurrir en aire contaminado con monóxido de nitrógeno es

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

Utilizando los datos de la tabla conteste las preguntas.

Experimento	Concentración inicial (mol/L) [NO]	$[O_2]$	Velocidad inicial de formación de NO_2 (mol/L·s)
1	0.001	0.001	7×10^{-6}
2	0.001	0.002	14×10^{-6}
3	0.001	0.003	21×10^{-6}
4	0.002	0.003	84×10^{-6}
5	0.003	0.003	189×10^{-6}

(a) ¿Qué orden tiene la reacción respecto a cada reactivo?
(b) Escriba la expresión de velocidad para la reacción.
(c) Calcule la velocidad de formación de NO_2 cuando [NO] = $[O_2]$ = 0.005 mol/L.

67. El compuesto de color azul profundo CrO_5 se puede preparar a partir del ion cromato usando peróxido de hidrógeno en solución ácida

$$HCrO_4^-(ac) + 2\ H_2O_2(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow CrO_5(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

Se ha estudiado la cinética de esta reacción y se ha determinado que la ecuación de velocidad es

$$\text{Velocidad de desaparición de } HCrO_4^- = k[HCrO_4^-][H_2O_2][H_3O^+]$$

Uno de los mecanismos sugeridos para la reacción es

$$HCrO_4^- + H_3O^+ \rightleftharpoons H_2CrO_4 + H_2O$$
$$H_2CrO_4 + H_2O_2 \longrightarrow H_2CrO_5 + H_2O$$
$$H_2CrO_5 + H_2O_2 \longrightarrow CrO_5 + 2\ H_2O$$

(a) Dé el orden de la reacción respecto a cada reactivo.
(b) Demuestre que los pasos del mecanismo concuerdan con la ecuación global de la reacción.

68. Remítase a la figura 12.3 y explique por qué la velocidad de cambio de la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ baja con el tiempo, pero la de Cl^- aumenta con el tiempo.

69. ¿Qué diferencia hay entre un mecanismo de reacción química y otros tipos de mecanismos, como los cambios de una bicicleta o el mecanismo de un elevador? ¿En qué se parece a esos mecanismos?

70. ¿Por qué los catalizadores son importantes económicamente para la industria química?

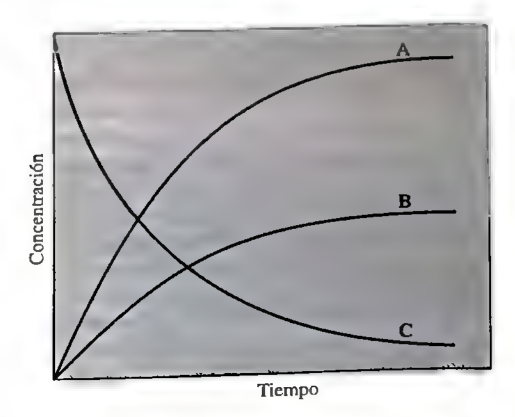
71. ¿Qué son los CFC? ¿Por qué se sintetizaron (o sea, para qué se han usado)? Describa cómo cambiaría su vida si se prohibieran todos los CFC y no hubiera sustitutos.

Aplicación de conceptos

72. La gráfica que sigue muestra el cambio de concentración en función del tiempo para la reacción

$$2\ H_2O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(g) + O_2(g)$$

¿Qué representa cada curva?



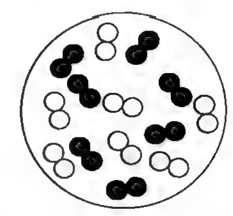
73. Dibuje una gráfica similar a la de la pregunta 72 para la reacción

$$2\ N_2O_5(g) \longrightarrow 4\ NO_2(g) + O_2(g)$$

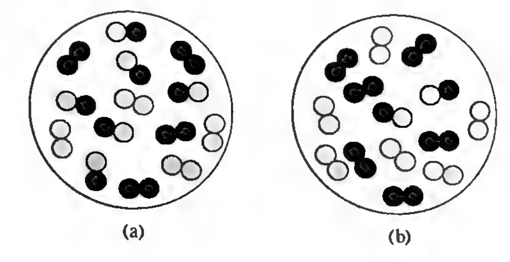
Rotule cada curva.

74. El dibujo que sigue es una "instantánea" de los reactivos en el tiempo = 0 para la reacción

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g)$$

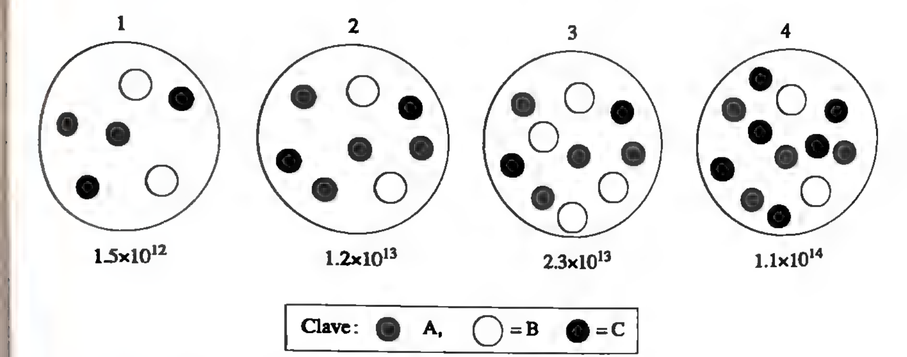


Suponga que la reacción se efectúa a dos temperaturas distintas y se toma otra instantánea después de transcurrido un tiempo constante. ¿Cuál de estas dos instantáneas corresponde a la reacción a más alta temperatura?



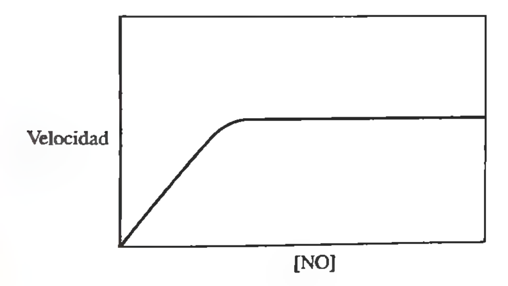
75. Considere otra vez la pregunta anterior, sólo que ahora se usa un catalizador en vez de aumentar la temperatura. ¿Cuál de las dos "instantáneas" corresponde a la presencia de un catalizador?

76. Se midieron los valores iniciales de la reacción A + B + C → D + E con diversas concentraciones de A, B y C que se representan con los dibujos que siguen. Con base en estos datos, determine la ecuación de velocidad.



Clave: ● A, ○ = B ● = C

77. El platino metálico se usa como catalizador en la descomposición de NO(g) para dar $N_2(g)$ y $O_2(g)$. Se muestra una gráfica de la velocidad de la reacción en función de la concentración de NO. Explique por qué la velocidad deja de aumentar y se estabiliza.



CAPÍTULO

13 Principios de reactividad IV: equilibrio químico

Los automóviles eléctricos prometen un transporte que produzca menos contaminación y posiblemente un consumo menor de recursos, incluida la energía libre de Gibbs. El automóvil eléctrico que se muestra aquí es impulsado por baterías de celdas electroquímicas (Capítulo 18), pero la energía libre se puede almacenar de forma más eficaz en combustibles líquidos o sólidos como los hidrocarburos o la hulla, que en los componentes de una batería. • ¿Los hidrocarburos combustibles pueden servir para impulsar un automóvil eléctrico que sea 50% más eficiente en cuanto a los combustibles que utilizan los automóviles modernos? ¿Qué tipos de combustibles podrían usarse en un automóvil así, y qué reacciones químicas se requerirían para convertir su energía libre de Gibbs en electricidad? Estas preguntas se contestan en el problema sinóptico al final de este capítulo. *(Cortesía de General Motors Corporation)*

En el capítulo 7 aprendimos que si una reacción química incrementa la entropía del Universo (o si disminuye la energía libre de Gibbs del sistema de reacción), la reacción puede clasificarse como sistema que favorece a los productos: al terminar la reacción habrá más productos que reactivos. En el capítulo 12 conocimos los factores que afectan la velocidad con que los reactivos se convierten en productos durante una reacción química. Ya estamos preparados para aplicar las ideas de esos dos capítulos anteriores y obtener información cuantitativa acerca de *qué tanto* producto se puede obtener de una reacción que favorece a los productos. Además, mostraremos cómo los cambios en las condiciones de temperatura y presión en las que la reacción ocurre afectan la cantidad de producto.

Como ejemplo de la importancia de tal información, consideremos el amoniaco. En 1995 se produjeron en Estados Unidos casi 36,000 millones de libras de amoniaco licuado, casi todo para usarse como fertilizante que proporciona el nitrógeno necesario para ayudar al crecimiento de una amplia gama de cultivos. Por ello, el amoniaco es un factor muy importante para proporcionar alimentos a la población. El amoniaco se sintetiza directamente a partir del hidrógeno y el nitrógeno y se conoce como proceso Haber-Bosch (véase la Sección 13.8).

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.2\text{ kJ}$$

Para los químicos e ingenieros químicos que operan tales plantas, es importante obtener el máximo rendimiento de amoniaco con el mínimo aporte de reactivos y el mínimo consumo de energía libre. El químico alemán Fritz Haber obtuvo el premio Nobel en 1918 porque sus estudios de esta reacción mostraron la forma de determinar las condiciones óptimas para su realización. (Véase Retrato de un científico, Sección 13.8.) El ingeniero alemán Carl Bosch, quien perfeccionó el proceso industrial, recibió el premio Nobel en 1931.

Es evidente que en condiciones estándar la entalpía favorece la formación del producto, amoniaco: la reacción es exotérmica ($\Delta H_{sistema} < 0$). Sin embargo, dado que 4 mol de reactivos gaseosos se convierten en sólo 2 mol de productos gaseosos, el factor de entropía favorece a los reactivos ($\Delta S_{sistema} < 0$). Así pues, la reacción favorece los productos a bajas temperaturas y favorece a los reactivos a altas temperaturas. Desafortunadamente, la reacción del nitrógeno con el hidrógeno es extremadamente lenta a la temperatura ambiente. Si ésta se eleva lo suficiente para lograr una velocidad razonable, el sistema comienza a favorecer a los reactivos y se obtiene poco producto en condiciones estándar. ¿Cómo puede entonces una planta química producir amoniaco? La respuesta es utilizando un catalizador apropiado para que la reacción se lleve a cabo con la velocidad suficiente a una temperatura relativamente baja, ajustar las cantidades de los reactivos y la presión de modo que se produzca la mayor cantidad de amoniaco posible, y escoger condiciones específicas para la reacción basándose en predicciones cuantitativas de cuánto producto se formará. El propósito principal de este capítulo es que el lector aprenda a hacer predicciones cualitativas y cuantitativas acerca de la cantidad de producto que se formará en un conjunto dado de condiciones.

13.1 EL ESTADO DE EQUILIBRIO

Cuando ocurre una reacción química en la fase gaseosa o en solución líquida, las concentraciones de los reactivos disminuyen y las de los productos aumentan. Finalmente se alcanza un estado de **equilibrio químico** en el que *las concentraciones de los reactivos y los productos se mantienen constantes.* Una reacción en equilibrio siempre da como resultado cantidades menores de productos que el rendimiento teórico, pero algunas veces sólo quedan pequeñísimas cantidades de reactivos. En un *sistema que favorece a los productos,* el estado de equilibrio significa mayores concentraciones de productos que de reactivos. En un *sistema que favorece a los reactivos* las

concentraciones de los productos en el equilibrio son menores que las de los reactivos, pero siempre se forma algo de producto, por poco que sea. Las concentraciones de los reactivos y los productos en el equilibrio ofrecen una forma cuantitativa de establecer qué tanto éxito ha tenido una reacción.

Cuando se alcanza el equilibrio químico y las concentraciones se mantienen constantes, parece que la reacción química se ha detenido, pero esto sólo es cierto para la reacción macroscópica neta. En la nanoescala ambas reacciones, hacia adelante y hacia atrás, continúan, pero hay un balance entre la transformación de reactivos en productos y la transformación de productos en reactivos. Es decir, la velocidad de la reacción hacia adelante (transformación de reactivos en productos) es exactamente igual a la velocidad de la reacción hacia atrás (transformación de productos en reactivos). Ambas reacciones siguen ocurriendo. Para hacer hincapié en que el equilibrio nos indica que hay un balance entre reacciones opuestas, nos referimos a él como **equilibrio dinámico** y representamos la reacción en equilibrio con una doble flecha entre los reactivos y los productos. Esto se hizo, por ejemplo, en el caso de los ácidos y bases débiles *(⇐ pág. 154)*, que sólo se ionizan parcialmente en agua antes de alcanzar el equilibrio:

La parte "equil" de la palabra "equilibrio" se refiere a la igualdad de las velocidades de la reacción hacia adelante y hacia atrás, no a cantidades iguales de las sustancias en cuestión.

Un par de flechas ($\rightleftharpoons$) en una ecuación indica un equilibrio dinámico en el que las reacciones hacia adelante y hacia atrás están ocurriendo con la misma rapidez; también indica que la reacción debe analizarse en términos de los conceptos del equilibrio químico.

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{ion acetato}}{CH_3COO^-(ac)} + \underset{\text{ion hidrógeno}}{H^+(ac)}$$

En el caso del ácido acético, en su punto de equilibrio, más del 90% del ácido permanece en forma molecular, y las concentraciones de los iones acetato e hidrógeno son de menos de una décima parte de la concentración de las moléculas de ácido acético.

Otra característica importante del equilibrio químico es que, *para una reacción específica, el estado de equilibrio es el mismo, sea cual sea la dirección de aproximación al equilibrio.* (Esto se cumple si se parte del mismo número de átomos de cada clase en un recipiente con el mismo volumen.) Por ejemplo, consideremos la combinación de N_2 y O_2 que ocurre cuando un rayo atraviesa el aire *(⇐ pág. 344)*.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

Éste es un sistema que favorece a los reactivos, así que sólo se forma una pequeña cantidad del producto NO. (Sin embargo, a temperaturas elevadas, como las de un motor de automóvil o una planta eléctrica que quema combustibles fósiles, la reacción favorece menos a los reactivos y la concentración de NO en el equilibrio es lo bastante grande como para contribuir a la contaminación del aire.)

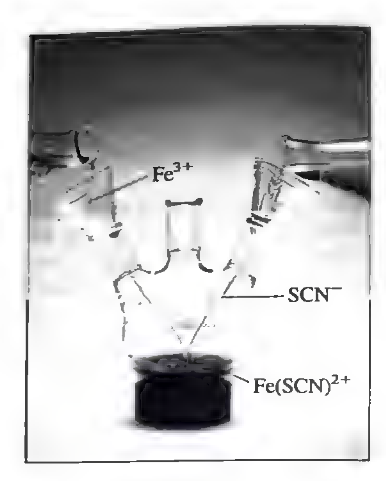
Suponga que introduce 1.0 mol de $N_2(g)$ y 1.0 mol de $O_2(g)$ en un recipiente de 1.00 L totalmente vacío a una temperatura muy alta, 5000 K. A esta temperatura la reacción es rápida y pronto se establece un equilibrio. En ese punto las concentraciones de N_2 y O_2 (que deben ser iguales entre sí a causa de la estequiometría de la reacción) han bajado de sus valores iniciales de 1.0 mol/L a un valor de equilibrio de 0.80 mol/L. La concentración de producto (NO) es de 0.40 mol/L, lo que refleja el hecho de que el proceso favorece a los reactivos: las concentraciones en equilibrio de los reactivos siguen siendo mayores que la del producto.

Hagamos ahora un segundo experimento en el que introducimos 2.0 mol de NO(g) en un recipiente vacío de 1.00 L a 5000 K. (Observe que 2.0 mol de NO consiste en 2.0 mol de átomos de N y 2.0 mol de átomos de O, que es el mismo número de átomos de N y de O contenidos en el 1.00 mol de N_2 y el 1.00 mol de O_2 que usamos en el primer experimento.) Puesto que el sistema favorece a los reactivos, la mayor parte del NO reaccionará para formar N_2 y O_2. De hecho, si medimos las concentraciones en equilibrio veremos que [NO] bajó de los 2.0 mol/L iniciales a 0.40 mol/L, y $[N_2]$ y $[O_2]$ son de 0.80 mol/L cada una. Estas concentraciones de equilibrio son exactamente las mismas que las alcanzadas en el primer experimento, que partió de los reactivos. Así pues, sea que partamos de los reactivos o de los productos, alcan-

Recuerde (Capítulo 12) que la fórmula de una sustancia entre carchetes indica la concentración o molaridad de la sustancia, que normalmente se mide en moles por litro *(⇐ págs. 198 y 514)*.

zaremos el mismo estado de equilibrio, en tanto el número de átomos de cada tipo sea el mismo y el volumen del recipiente sea constante. Si el número de átomos de cualquier tipo es diferente o el volumen cambia, el estado de equilibrio podría ser diferente.

En el primer experimento alcanzamos el equilibrio al consumirse una fracción pequeña (1/5) de las moléculas de oxígeno y nitrógeno en la reacción hacia adelante. En el segundo experimento se alcanzó el equilibrio haciendo que la mayor parte de las moléculas de NO (4/5 partes) sufrieran la reacción inversa. En ambos casos el estado de equilibrio final, aunque alcanzado por reacciones con direcciones opuestas. se estableció con las mismas concentraciones de las tres moléculas.



Equilibrio del tiocianato de hierro(III). La reacción de soluciones incoloras de Fe^{3+}(ac) y SCN (ac) da el ion $Fe(SCN)^{2+}$(ac), de color rojo anaranjado. *(C. D. Winters)*

Ejercicio 13.1 Reconocimiento de un estado de equilibrio

Una mezcla de hidrógeno y oxígeno gaseosos se mantiene a 25 °C durante un año. En el primer día de cada mes se toma una muestra de la mezcla y se miden las concentraciones de hidrógeno y oxígeno. En todos los casos son 0.50 mol/L de H_2 y 0.50 mol/L de O_2, es decir, las concentraciones no cambian durante un periodo largo. ¿Está en equilibrio esta mezcla? Si cree que no, ¿cómo podría realizar un experimento para demostrarlo?

El equilibrio es dinámico

Cuando se mezclan soluciones acuosas incoloras de ion hierro (III), Fe^{3+}, y ion tiocianato, SCN^-, se forma un ion tiocianato complejo color rojo-anaranjado (⇐ *pág. 384, iones complejos*):

$$Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \rightleftharpoons Fe(SCN)^{2+}(ac)$$

casi incoloro   incoloro   rojo anaranjado

En solución acuosa cada ion hierro(III) está rodeado por seis moléculas de agua y sería mejor escribir su fórmula como $Fe(H_2O)_6^{3+}$ (⇐ **pág. 385**), pero por sencillez generalmente se omiten las moléculas de agua. Cuando SCN^- reacciona con el ion hierro(III), desplaza una de las seis moléculas de agua, y la fórmula es $Fe(H_2O)_5(SCN)^{2+}$.

El equilibrio se alcanza rápidamente, y hay una forma sencilla de comprobar que continúan las reacciones hacia adelante y hacia atrás. Podemos agregar una gota de una solución acuosa de ion $S^{14}CN^-$ radiactivo a la mezcla en equilibrio. ($S^{14}CN^-$ representa ion tiocianato que contiene ^{14}C radiacivo en lugar del ^{12}C normal, no radiactivo.) Si probamos la solución poco después de añadir el ion $S^{14}CN^-$ radiactivo veremos que el $Fe(SCN)^{2+}$ contiene algo de radiactividad. El mecanismo más razonable por el que esto puede suceder mientras el sistema permanece en equilibrio es que ocurra la reacción hacia atrás, liberando un ion SCN^- no radiactivo:

$$Fe(SCN)^{2+}(ac) \longrightarrow Fe^{3+}(ac) + SCN^-(ac) \qquad \text{(hacia atrás)}$$

seguida de la reacción hacia adelante del ion Fe^{3+} con un ion $S^{14}CN^-$ radiactivo:

$$Fe^{3+}(ac) + S^{14}CN^-(ac) \longrightarrow Fe(S^{14}CN)^{2+}(ac) \qquad \text{(hacia adelante)}$$

Los problemas de desafío conceptual PC-13.A y PC-13.B al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Por tanto, las reacciones hacia adelante y hacia atrás continúan después de alcanzarse el equilibrio.

Otra característica importante del equilibrio químico es que *si está presente un catalizador, se alcanzará el mismo estado de equilibrio, pero se alcanzará más rápidamente.* Un catalizador acelera la reacción hacia adelante, pero también acelera la reacción hacia atrás, y el efecto global es producir exactamente las mismas concentraciones en el equilibrio, haya o no un catalizador en la mezcla de reacción. Esto quiere decir que en los procesos industriales se puede utilizar un catalizador para ace-

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Equilibrio y el mal de Alzheimer

Cerca de dos millones de estadounidenses padecen el mal de Alzheimer y más de 100,000 de ellos mueren cada año. No existe un tratamiento o cura definitivos para esta enfermedad debilitante, que causa pérdida de la memoria y del raciocinio, luego desorientación y finalmente la muerte. El mal de Alzheimer afecta al 20 y el 30% de la gente de más de 80 años y ocupa el cuarto lugar como causa de fallecimientos en Estados Unidos.

Una estrategia para combatir esta enfermedad se basa en el reconocimiento de que va acompañada de la formación de una maraña de proteínas tóxicas, llamadas placas, en el cerebro. (Las proteínas se tratan en la sección 11.10, ⇐ *pág. 498.*) Un componente importante de las placas es una proteína llamada beta-amiloide. Sus moléculas se atraen fuertemente y en el equilibrio forman largos cúmulos llamados fibrillas. En esta forma la proteína es tóxica y mata las neuronas. La formación de fibrillas puede representarse aproximadamente con una ecuación de equilibrio:

$$n \text{ beta-amiloide} \rightleftharpoons (\text{beta-amiloide})_n$$

(*n* moléculas de proteínas individuales) (fibrilla)

Ésta es una reacción que favorece a los productos, y gran parte de la beta-amiloide se convierte en fibrillas. Dos científicos de la University of Wisconsin-Madison, Laura Kiessling y Regina Murphy, razonaron que si pudiera impedirse esta reacción, las fibrillas no se formarían y la proteína no sería tóxica.

Kiessling y Murphy dedujeron que las moléculas de proteína se juntaban para formar fibrillas a causa de interacciones no covalentes (⇐ *pág. 423*). Algunas de las cadenas laterales de aminoácido de las proteínas son no polares. Éstas también se llaman **hidrofóbicas,** es decir, que evitan el agua. Las partes de la proteína que consisten principalmente en cadenas laterales no polares tienden a agruparse, evitando las soluciones acuosas de las células. Otras cadenas laterales son polares y/o pueden formar puentes de hidrógeno. Éstas se llaman **hidrofílicas,** o sea que sienten atracción por el agua. Kiessling y Murphy razonaron que los segmentos hidrofóbicos de una molécula de beta-amiloide estaban siendo atraídos hacia los segmentos hidrofóbicos de otra, favoreciendo así la formación de fibrillas. Si de alguna manera se pudieran evitar esas atracciones entre las moléculas de beta-amiloide, tal vez no ocurriría la reacción que forma las fibrillas.

Las investigadoras decidieron tratar de engañar a las proteínas para que se unieran a otra cosa y no entre sí. Su plan era crear una nueva molécula que imitara las partes hidrofóbicas de la beta-amiloide. Ellas esperaban que esta nueva molécula se uniera a la proteína, impidiendo a las moléculas de proteína unirse unas a otras. Si llamamos a la nueva molécula MI (molécula imitadora), habría un nuevo sistema en equilibrio:

$$\text{MI} + \text{beta-amiloide} \rightleftharpoons \text{MI}-(\text{beta-amiloide})$$

Este nuevo equilibrio, como se predijo, favorece aún más los productos que el primero, así que ocurre de forma preferente. La beta-amiloide ya no forma fibrillas, sino pequeños cúmulos que no son tóxicos en las células.

Según John Cross, científico en jefe de la American Health Assistance Foundation, éste es un avance fascinante que "podría detener el avance del mal de Alzheimer. Si hay algo que pueda evitar la muerte de las neuronas, tal vez sea posible detener la enfermedad". No obstante, falta mucho para que estas investigaciones básicas puedan convertirse en un fármaco eficaz para el tratamiento del mal de Alzheimer. Tal fármaco debe poder eludir el sistema inmune del organismo, llegar al cerebro y ser muy específico de modo que impida la formación de fibrillas sin afectar adversamente el cerebro de otras formas. Kiessling y Murphy están continuando sus investigaciones para refinar la molécula que imita los sitios hidrofóbicos de la beta-amiloide, y esperan algún día crear un compuesto que una compañía farmacéutica pueda fabricar y vender como tratamiento inyectable para el mal de Alzheimer. Si ese sueño se hace realidad, se convertirá en una historia de algo de gran trascendencia en el campo de la química en las noticias.

Este artículo incluye información del Wisconsin State Journal, *domingo 12 de enero de 1997.*

lerar la formación de productos, pero esto no hará que aumenten las concentraciones de equilibrio de los mismos. (Desde luego, el catalizador tampoco reducirá la concentración del producto presente cuando el sistema alcanza el equilibrio.)

13.2 LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Considere una vez más la reacción de isomerización de *cis*-2-buteno a *trans*-2-buteno, cuya velocidad ya vimos antes (⇐ *pág. 523*).

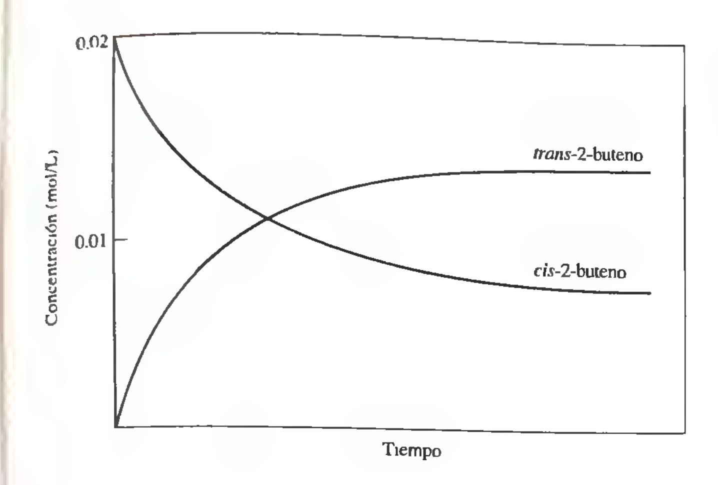


Figura 13.1 Aproximación al equilibrio. La gráfica muestra las concentraciones de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno cuando el compuesto *cis* reacciona para formar el isómero *trans*. Se alcanza equilibrio una vez que las concentraciones alcanzan valores constantes (pero no necesariamente iguales).

$$\underset{cis\text{-2-buteno}}{(H)(H_3C)C{=}C(H)(CH_3)} \rightleftharpoons \underset{trans\text{-2-buteno}}{(H)(H_3C)C{=}C(CH_3)(H)}$$

A 500 K la reacción alcanza un equilibrio en el que la concentración de *trans*-2-buteno es 1.65 veces la de *cis*-2-buteno. Éste es un proceso elemental de un solo paso (⇐ ***pág. 523***). En las reacciones hacia adelante y hacia atrás sólo interviene una molécula y por tanto son unimoleculares y de primer orden (⇐ ***pág. 532***). Por tanto, las ecuaciones de velocidad se pueden deducir de las ecuaciones de reacción:

$$\text{Velocidad}_{\text{adelante}} = k_{\text{adelante}}[cis\text{-2-buteno}]$$

$$\text{Velocidad}_{\text{atrás}} = k_{\text{atrás}}[trans\text{-2-buteno}]$$

Supongamos que partimos de 0.100 mol de *cis*-2-buteno en un matraz cerrado de 5 L a 500 K. El *cis*-2-buteno comienza a reaccionar con una velocidad dada por la ecuación de velocidad hacia adelante. Al principio no hay *trans*-2-buteno presente, así que la velocidad inicial de la reacción hacia atrás es cero. A medida que avanza la reacción hacia adelante, la concentración de *cis*-2-buteno baja, y se reduce la velocidad hacia adelante. También, apenas se forma un poco de *trans*-2-buteno, se puede iniciar la reacción hacia atrás y, al aumentar la concentración de *trans*-2-buteno, la velocidad hacia atrás es cada vez mayor. Finalmente, la velocidad hacia adelante se frena (y la de hacia atrás se acelera) hasta el punto en que ambas son iguales. En ese momento se alcanza el equilibrio y en el sistema macroscópico ya no se observan cambios en las concentraciones (Figura 13.1).

En la nanoescala, al alcanzarse el equilibrio, ambas reacciones siguen ocurriendo pero las velocidades en ambos sentidos son iguales (Figura 13.2). Por tanto, podemos igualarlas para dar

$$\text{Velocidad}_{\text{adelante}} = \text{velocidad}_{\text{atrás}}$$

y, sustituyendo de las dos ecuaciones anteriores,

$$k_{\text{adelante}}[cis\text{-2-buteno}] = k_{\text{atrás}}[trans\text{-2-buteno}]$$

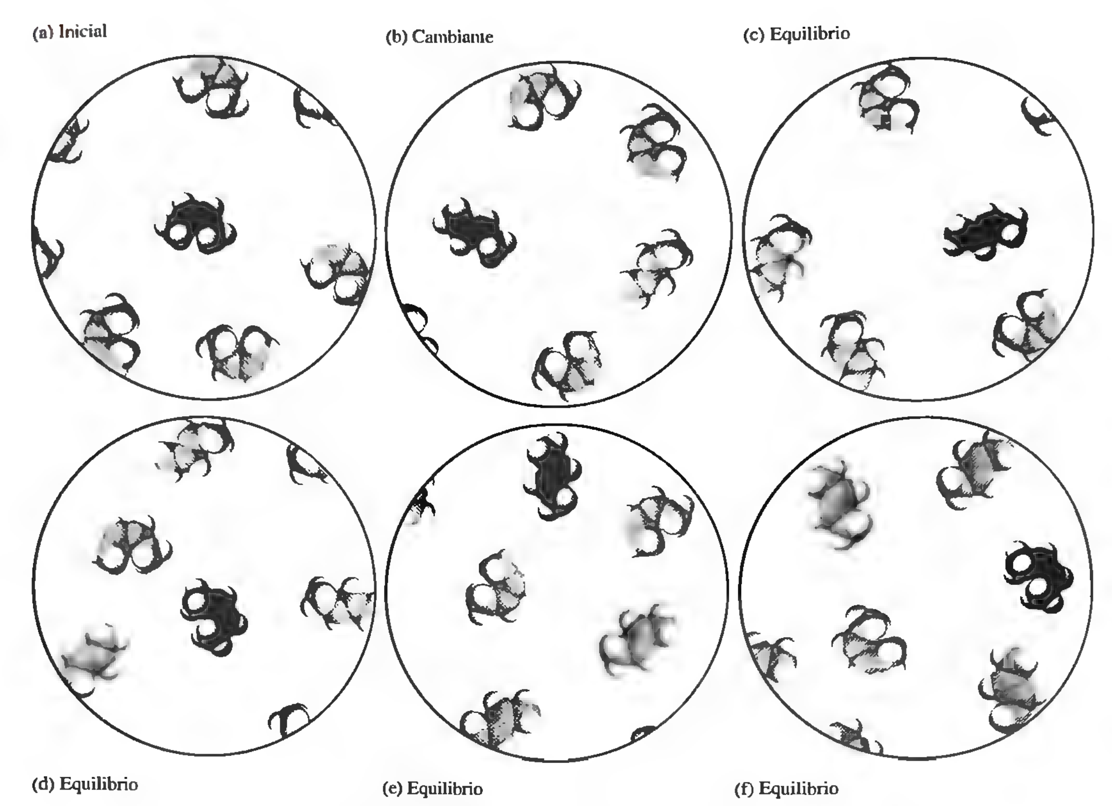


Figura 13.2 Vista nanoescalar del equilibrio. Cada parte de la figura muestra una instantánea de una porción diminuta de la mezcla de reacción cuando *cis*-2-buteno reacciona para formar *trans*-2-buteno. Una de las moléculas se resalta para poder observar sus cambios. Observe que esta molécula en particular está en la forma *cis* una parte del tiempo y en la forma *trans* una parte del tiempo, y que cambia de una a la otra.

La ecuación puede reacomodarse de modo que las dos constantes de velocidad están en un miembro y las dos concentraciones estén en el otro:

$$\frac{k_{\text{adelante}}}{k_{\text{atrás}}} = \frac{[trans\text{-2-buteno}]}{[cis\text{-2-buteno}]}$$

Esto muestra que el cociente de concentraciones es igual al cociente que resulta al dividir las constantes de velocidad, así que el cociente de concentraciones también debe ser constante. Llamamos a este cociente K, y usamos la mayúscula para distinguirla de las constantes de velocidad k_{adelante} y $k_{\text{atrás}}$.

$$K = \frac{k_{\text{adetante}}}{k_{\text{atrás}}} = \frac{[trans\text{-2-buteno}]}{[cis\text{-2-buteno}]} = 1.65 \qquad \text{(a 500 K)}$$

Dado que los valores de las constantes de velocidad varían con la temperatura (⇐ *pág. 528*), el valor de K también varía con la temperatura. Para la reacción de isomerización del buteno K es de 1.47 a 600 K y de 1.36 a 700 K.

Un cociente de concentraciones en equilibrio de reactivos y productos que tiene un valor constante para una reacción dada a una temperatura dada se denomina cons-

tante de equilibrio, y se designa con K. Se puede deducir una expresión matemática para la constante de equilibrio directamente de la ecuación química de cualquier proceso en equilibrio, sean o no elementales las reacciones hacia adelante y hacia atrás. Esta expresión matemática, que veremos en la próxima sección, se denomina **expresión de constante de equilibrio.** Si la reacción ocurre por un mecanismo que consiste en una sucesión de pasos, la constante de equilibrio puede obtenerse multiplicando las constantes de velocidad de las reacciones hacia adelante de todas las etapas y luego dividir el resultado entre el producto de las constantes de velocidad de las reacciones hacia atrás de todas las etapas. La expresión de la constante de equilibrio se puede obtener a partir de los coeficientes de la ecuación de equilibrio balanceada.

Las constantes de equilibrio son muy importantes en química porque, una vez que una reacción ha alcanzado el equilibrio, el valor de esa constante K se puede usar para calcular las concentraciones de los reactivos y los productos presentes. Muchas reacciones avanzan rápidamente al equilibrio, y podemos usar constantes de equilibrio para determinar la composición poco tiempo después de mezclarse los reactivos. Las constantes de equilibrio son menos valiosas con reacciones lentas que tardan mucho en llegar al equilibrio. En tanto no se llegue a este equilibrio, sólo la cinética podrá predecir la composición de tales mezclas de reacción.

Ejercicio 13.2 Propiedades del equilibrio

Una vez que una muestra de *cis*-2-buteno y *trans*-2-buteno han alcanzado el equilibrio a 600 K, se quita repentinamente la mitad del *trans*-2-buteno. Conteste lo siguiente:

(a) ¿La nueva mezcla está en equilibrio? Explique por qué sí o por qué no.

(b) En la nueva mezcla, ¿qué velocidad tiene mayor valor en el sentido *cis* → *trans* o en el contrario? ¿O ambas velocidades son iguales?

(c) En una mezcla en equilibrio, ¿qué compuesto está en concentración mayor, el *cis*-2-buteno o el *trans*-2-buteno?

(d) Si la concentración de *cis*-2-buteno en el equilibrio es de 0.10 mol/L, ¿cuál es la concentración de *trans*-2-buteno?

Cómo escribir expresiones de constante de equilibrio

La expresión de la constante de equilibrio para cualquier reacción se puede deducir de la ecuación química balanceada. Las concentraciones de los productos aparecen en el numerador, y las de los reactivos, en el denominador. Cada concentración se eleva a la potencia de su coeficiente estequiométrico en la ecuación balanceada. Las únicas concentraciones que aparecen en una expresión de constante de equilibrio son las de los gases y las de solutos en soluciones diluidas, porque son las únicas que pueden cambiar mientras ocurre una reacción. Las concentraciones de sólidos puros, líquidos puros y disolventes en soluciones diluidas *no aparecen* en las expresiones de constante de equilibrio.

Probablemente recuerde que la ley de velocidad de una reacción química no puede deducirse de la ecuación balanceada, sino que debe determinarse experimentalmente a partir de estudios de cinética. No sucede lo mismo con la expresión de la constante de equilibrio, que siempre puede escribirse directamente a partir de los coeficientes de la ecuación balanceada.

Para ilustrar cómo funciona esto, considere la reacción general en equilibrio

$$a\,A + b\,B + \ldots \rightleftharpoons c\,C + d\,D + \ldots$$

Por convención escribimos la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción como

Los puntos suspensivos (. . .) en la ecuación químico y en la expresión de la constante de equilibrio indican que podría haber más reactivos y productos.

$$\text{Constante de equilibrio} = K = \frac{\overbrace{[C]^c[D]^d\ldots}^{\text{concentraciones de productos}}}{\underbrace{[A]^a[B]^b\ldots}_{\text{concentraciones de reactivos}}}$$

Apliquemos estas ideas a la combinación de nitrógeno y oxígeno gaseosos que vimos antes.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

Dado que todas las sustancias de la reacción son gaseosas, todas las concentraciones aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. La concentración del producto NO(g) está en el numerador y está elevada al cuadrado por el coeficiente 2. Las concentraciones de $N_2(g)$ y $O_2(g)$ están en el denominador:

$$\text{Constante de equilibrio} = K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]}$$

Esta reacción ocurre siempre que se quema al aire un material que contiene azufre, y es la fuente de una buena parte de la contaminación atmosférica por dióxido de azufre. También es la primera reacción de una secuencia por la cual el azufre se convierte en ácido sulfúrico, el compuesta químico más producido en el mundo.

Como ejemplo adicional, consideremos la combustión del azufre sólido amarillo, que produce dióxido de azufre gaseoso:

$$\tfrac{1}{8}\ S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$$

Si colocamos la concentración del producto en el numerador, las concentraciones de los reactivos en el denominador y los coeficientes estequiométricos como exponentes tenemos

La prima de K' en esta expresión de la constante de equilibrio indica que no sigue las reglas que acabamos de plantear. La expresión correcta para la constante de equilibrio se da en la ecuación que sigue.

$$K' = \frac{\overbrace{[SO_2(g)]}^{\text{producto}}}{\underbrace{[S_8(s)]^{1/8}[O_2(g)]}_{\text{reactivos}}}$$

Sin embargo, el azufre es un sólido y para cualquier sólido el número de moléculas por unidad de volumen siempre es el mismo a cualquier temperatura dada. Por tanto, la concentración del azufre no cambia ni por la reacción ni por la adición o eliminación de algo de sólido. Además, se ha comprobado experimentalmente que, en tanto haya algo de azufre sólido presente, las concentraciones de equilibrio de O_2 y SO_2 no son afectadas por cambios en la cantidad de azufre. Por tanto, la expresión de la constante de equilibrio deberá escribirse así:

Es muy importante recordar que las concentraciones de sólidos puros, líquidos puros y disolventes en soluciones diluidas no aparecen en la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{[SO_2(g)]}{[O_2(g)]} \qquad \text{la cual a 25 °C es igual a } 4.2 \times 10^{52}$$

La regla respecto a los disolventes en soluciones diluidas entra en juego para los equilibrios en solución acuosa. Consideremos la base débil amoniaco, que produce una pequeña concentración de iones hidróxido porque reacciona con el agua:

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

La concentración del agua en el agua pura se puede calcular a partir de la densidad y la masa molar como (1.00 g/mL) × (1 mol/18.0 g) × (1000 mL/L) = 55.5 mol/L. Para los equilibrios en solución acuosa diluida, la K que escribimos es en realidad la concentración molar del agua (55.5 *M*) multiplicada por una K' que incluye la concentración del agua en su denominador. Dado que la concentración del agua casi no cambia al cambiar las concentraciones de los solutos, la K también se mantiene constante.

Si la concentración de moléculas de amoniaco (y por tanto de iones amonio e hidróxido) es pequeña, el número de moléculas de agua por unidad de volumen se mantendrá prácticamente como si fuera agua pura. Dado que la concentración molar del agua es efectivamente constante en reacciones que ocurren en solución diluida, la concentración del agua no tiene que incluirse en la expresión de la constante de equilibrio. Así, escribimos

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad \text{(a 25 °C)}$$

y la concentración del agua no se incluye en el denominador.

Observe que no se dan unidades para la constante de equilibrio de la reacción de ionización del amoniaco. Hay dos concentraciones en el numerador y sólo una en el denominador, lo que debería dar unidades de mol/L, pero las unidades de la constante de equilibrio siempre pueden deducirse de la expresión de la constante de equilibrio. Por ello, se acostumbra omitir las unidades, y aquí seguiremos esa costumbre.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.1 **Escritura de expresiones de constante de equilibrio**

Escriba una expresión de constante de equilibrio para cada reacción química.

(a) $4\ NH_3(g) + 7\ O_2(g) \rightleftharpoons 4\ NO_2(g) + 6\ H_2O(g)$

(b) $AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$

(c) $Cu(NH_3)_4^{2+}(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 4\ NH_3(ac)$

(d) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + O_2(g)$

(e) $H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2O(g)$

Respuesta

(a) $K = \dfrac{[NO_2]^4[H_2O]^6}{[NH_3]^4[O_2]^7}$

(b) $K = [Ag^+][Cl^-]$

(c) $K = \dfrac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[Cu(NH_3)_4^{2+}]}$

(d) $K = [O_2]$

(e) $K = [H_2O(g)]$

Explicación Las concentraciones de los productos se colocan en el numerador de la fracción y las concentraciones de los reactivos van en el denominador. Cada concentración se eleva a la potencia del coeficiente estequiométrico de la especie. En la parte (b) una especie, $AgCl(s)$, es un sólido y no aparece en la expresión. En la parte (d) dos especies, $CaCO_3(s)$ y $CaO(s)$, son sólidos y no aparecen. En la parte (e) una especie, $H_2O(\ell)$, es un líquido puro y no aparece.

Práctica de resolución de problemas 13.1

Escriba una expresión de constante de equilibrio para cada ecuación.

(a) $H_2(g) + \frac{1}{8}\ S_8(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$

(b) $HCl(g) + LiH(s) \rightleftharpoons H_2(g) + LiCl(s)$

(c) $CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$

(d) $CN^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$

Expresiones de constante de equilibrio para reacciones relacionadas

Considere el equilibrio entre nitrógeno, hidrógeno y amoniaco:

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad K_1 = 3.5 \times 10^8 \qquad (\text{a } 25\ °C)$$

También podríamos escribir la ecuación de modo que se produzca 1 mol de NH_3:

$$\tfrac{1}{2}\ N_2(g) + \tfrac{3}{2}\ H_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g) \qquad K_2 = ?$$

¿Es el valor de la constante de equilibrio, K_2, para la segunda reacción igual al de la constante de equilibrio, K_1, de la primera ecuación? Para ver la relación entre K_1 y K_2, escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada ecuación balanceada.

$$K_1 = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 3.5 \times 10^8 \qquad \text{y} \qquad K_2 = \frac{[NH_3]}{[N_2]^{1/2}[H_2]^{3/2}} = ?$$

Es obvio que K_1 es el cuadrado de K_2; es decir, $K_1 = K_2^2$. Por consiguiente, la respuesta a nuestra pregunta es

$$K_2 = (K_1)^{1/2} = (3.5 \times 10^8)^{1/2} = 1.9 \times 10^4$$

Siempre que los coeficientes estequiométricos de una ecuación balanceada se multiplican por algún factor, la constante de equilibrio de la nueva ecuación (K_2 en este caso) es la antigua constante de equilibrio (K_1) elevada a la potencia del factor de multiplicación.

¿Qué valor tiene K_3, la constante de equilibrio para la descomposición de amoniaco en los elementos, el inverso de la primera reacción?

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g) \qquad K_3 = ? = \frac{[N_2][H_2]^3}{[NH_3]^2}$$

Es obvio que K_3 es el recíproco de K_1. Es decir, $K_3 = 1/K_1 = 1/(3.5 \times 10^8) = 2.9 \times 10^{-9}$. *La constante de equilibrio de una reacción y la de su reacción inversa son números recíprocos una de la otra.* Esto quiere decir que si una reacción tiene una constante de equilibrio muy grande, la reacción inversa tendrá una muy pequeña. En el caso de la producción de amoniaco a partir de los elementos, la reacción hacia adelante tiene una constante de equilibrio grande (3.5×10^8). Como cabe esperar, la reacción inversa, la descomposición del amoniaco en sus elementos, tiene una constante de equilibrio pequeña (2.9×10^{-9}).

Ejercicio 13.3 Manipulación de constantes de equilibrio

La conversión de 1.5 mol de oxígeno en 1.0 mol de ozono tiene un valor de K muy pequeño.

$$\tfrac{3}{2} O_2(g) \rightleftharpoons O_3(g) \qquad K = 2.5 \times 10^{-29}$$

(a) ¿Qué valor tiene K si la ecuación se escribe con coeficientes enteros?

$$3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$$

(b) ¿Qué valor tiene K para la conversión de 2 mol de ozono en 3 mol de oxígeno?

$$2\ O_3(g) \rightleftharpoons 3\ O_2(g)$$

Figura 13.3 Formación de NO_2 a partir de N_2O_4. Se muestran tubos que contienen una mezcla en equilibrio de dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno a baja temperatura y a alta temperatura. Observe el color mucho más oscuro a la temperatura alta, que indica que el tetraóxido de dinitrógeno ha reaccionado para formar dióxido de nitrógeno. La intensidad del color puede servir para medir la concentración de dióxido de nitrógeno. *(C. D. Winters)*

13.3 DETERMINACIÓN DE CONSTANTE DE EQUILIBRIO

Para determinar una constante de equilibrio es necesario conocer todas las concentraciones que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Normalmente esto se logra al dejar que un sistema llegue al estado de equilibrio y entonces medir las concentraciones de una o más de las especies que intervienen en la reacción en equilibrio. Las concentraciones de los reactivos y de los productos, una vez que se ha alcanzado el estado de equilibrio, se denominan **concentraciones de equilibrio**. Entonces se utiliza el álgebra y la estequiometría para obtener el valor de K.

Por ejemplo, consideremos el gas incoloro tetróxido de dinitrógeno, $N_2O_4(g)$. Cuando se calienta, este gas se disocia para formar $NO_2(g)$, de color rojo-pardo, según la ecuación

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

Suponga que coloca 2.00 mol de $N_2O_4(g)$ en un matraz de 5.00 L y lo calienta a 407 K. En unos cuantos segundos aparece un color rojo-pardo oscuro, lo que indica que una buena parte del gas incoloro se ha transformado en NO_2 (Figura 13.3). Si medimos la intensidad del color, vemos que la concentración de NO_2 en el equilibrio es de 0.525 mol/L, y con esta información podemos calcular la constante de equilibrio.

Hay una forma sistemática de calcular constantes de equilibrio similar a la que se usa en los problemas de estequiometría (*pág. 188*). Haga una tabla que muestre las condiciones iniciales, los cambios que ocurren cuando hay una reacción y las condiciones finales. Con base en la información anterior, podemos construir esta tabla para la disociación del tetróxido de dinitrógeno:

Información dada	$N_2O_4(g)$	$\rightleftarrows$	$2\ NO_2(g)$
Cantidad inicial	2.00 mol		0 mol
Cambio al ocurrir la reacción	______		______
Cantidad en equilibrio	______		$(0.525\ mol/L) \times (5.00\ L) = 2.62\ mol$

La tabla contiene toda la información que obtuvimos de nuestro experimento. Podemos deducir la información que va en los huecos, y que no obtuvimos del experimento, aplicando principios estequiométricos. Comenzamos con la columna en la que hay más información. Si hay 2.62 mol de NO_2 en el equilibrio y no había nada antes de la reacción, el cambio en la cantidad de NO_2 debe haber sido 2.62 mol, y la tabla queda así:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftarrows$	$2\ NO_2(g)$
Cantidad inicial	2.00 mol		0 mol
Cambio al ocurrir la reacción	______		2.62 mol
Cantidad en equilibrio	______		2.62 mol

Según la ecuación balanceada, se forman 2 mol de NO_2 por cada mol de N_2O_4 consumido, así que la cantidad de N_2O_4 consumido debe ser 1.31 mol, la mitad del NO_2 que se formó:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftarrows$	$2\ NO_2(g)$
Cantidad inicial	2.00 mol		0 mol
Cambio al ocurrir la reacción	−1.31 mol		2.62 mol
Cantidad en equilibrio	______		2.62 mol

(El signo del cambio en la cantidad de N_2O_4 es *negativo* porque la cantidad de N_2O_4 *disminuye.*) Por último, la cantidad de N_2O_4 en el equilibrio debe ser la suma de los 2.00 mol iniciales y el cambio debido a la reacción (−1.31 mol); es decir, 2.00 mol − 1.31 mol = 0.69 mol:

	$N_2O_4(g)$	$\rightleftarrows$	$2\ NO_2(g)$
Cantidad inicial	2.00 mol		0 mol
Cambio al ocurrir la reacción	−1.31 mol		2.62 mol
Cantidad en equilibrio	0.69 mol		2.62 mol

Para calcular K, necesitamos sustituir las *concentraciones* de equilibrio de las dos sustancias en la expresión de la constante de equilibrio. Puesto que el volumen total del recipiente es de 5.00 L, $[N_2O_4]$ = (0.69 mol)/(5.00 L) = 0.138 mol/L y $[NO_2]$ = (2.62 mol)/(5.00 L) = 0.525 mol/L (que se dio originalmente). Entonces K está dada por

$$K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = \frac{(0.525 \text{ mol/L})^2}{(0.138 \text{ mol/L})} = 2.00 \qquad \text{(a 407 K)}$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.2 Determinación de una constante de equilibrio

Considere la reacción en fase gaseosa

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\,HI(g)$$

Suponga que un matraz que contiene H_2 e I_2 se calienta a 425 °C y que las concentraciones iniciales de H_2 e I_2 eran ambas de 0.0175 mol/L. Con el tiempo, esas concentraciones bajan y aumenta la concentración de HI, hasta que en el equilibrio [HI] = 0.0276 mol/L. Use esta información experimental para calcular la constante de equilibrio.

Respuesta $K = 56$.

Explicación Construimos una tabla con la información dada. En este caso sólo se dan concentraciones, así que la tabla debe consistir en concentraciones iniciales, cambios en las concentraciones y concentraciones de equilibrio. (Puesto que el volumen del recipiente no cambia durante la reacción, los cambios en las concentraciones obedecen las mismas reglas estequiométricas que los cambios en las cantidades de los reactivos y productos.)

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftarrows$	$2\,HI(g)$
Concentración inicial (mol/L)	0.0175		0.0175		0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	______		______		______
Concentración en equilibrio (mol/L)	______		______		0.0276

Comenzando con la columna para la que se conoce más información, sea x el cambio en la concentración de HI(g).

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftarrows$	$2\,HI(g)$
Concentración inicial (mol/L)	0.0175		0.0175		0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	______		______		x
Concentración en equilibrio (mol/L)	______		______		0.0276

Ahora, deducimos los demás valores en términos de x. Si la concentración de HI aumenta en una cantidad dada, las relaciones molares dicen que las concentraciones de H_2 e I_2 deben disminuir en la mitad de esa cantidad:

$$x \text{ mol/L de HI producido} = x\,\frac{\text{mol HI}}{\text{L}} \times \frac{1 \text{ mol } H_2}{2 \text{ mol HI}} = \frac{1}{2}\,x \text{ mol/L de } H_2 \text{ consumido}$$

(Aunque este resultado tiene signo positivo, en la tabla el signo es *negativo* para el cambio en la concentración de H_2 porque ésta *disminuye* al aumentar la concentración de

HI. Lo mismo aplica a I_2.) Ahora deducimos las concentraciones de equilibrio de H_2 e I_2 sumando la concentración inicial y el cambio en la concentración de cada uno:

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	2 HI(g)
Concentración inicial (mol/L)	0.0175		0.0175		0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$-\frac{1}{2}x$		$-\frac{1}{2}x$		x
Concentración en equilibrio (mol/L)	$0.0175 - \frac{1}{2}x$		$0.0175 - \frac{1}{2}x$		0.0276

Si sumamos la concentración inicial y el cambio en la concentración de la última columna de la tabla ($0 + x = 0.0276$), vemos que $x = 0.0276$. Sustituimos este valor en la última fila de la tabla para obtener las concentraciones de equilibrio, que entonces pueden sustituirse en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.0276)^2}{[0.0175 - \frac{1}{2}(0.0276)] \times [0.0175 - \frac{1}{2}(0.0276)]}$$

$$= \frac{(0.0276)^2}{(0.0037)(0.0037)}$$

$$= 56 \qquad \text{(a 425 °C)}$$

Práctica de resolución de problemas 13.2

Una medición de la conductividad de una solución acuosa que se preparó disolviendo 0.0200 mol de CH_3COOH en 1.00 L de solución muestra que el 2.96% de las moléculas de ácido acético se disociaron en iones CH_3COO^- y iones H^+. Calcule la constante de equilibrio para la ionización del ácido acético.

En la tabla 13.1 se dan constantes de equilibrio para unas cuantas reacciones, las cuales ocurren en muy diversos grados, como indica la amplia gama de valores de K.

Avión supersónico. Aviones como éste pasan mucho tiempo en la parte inferior de la estratosfera. El NO emitido por los motores de estas naves puede reducir la concentración de ozono en ella, pero su efecto es mucho menor que el de los clorofluorocarbonos (*pág. 552*).

13.4 EL SIGNIFICADO DE LA CONSTANTE DE EQUILIBRIO

El valor de la constante de equilibrio nos dice qué tanto ha avanzado una reacción cuando se llega al equilibrio. Además, puede servir para calcular qué tanto producto estará presente en el equilibrio.

Un valor grande de K implica que al llegarse al equilibrio los reactivos se han convertido casi totalmente en productos. Es decir, se favorece claramente a los productos sobre los reactivos. Un ejemplo es la reacción de NO(g) con $O_3(g)$, que es una forma en que se destruye el ozono en la estratosfera (*pág. 550*).

El ozono estratosférico puede ser destruido por óxidos de nitrógeno tanto como por clorofluorocarbonos. Los óxidos de nitrógeno llegan a la estratosfera por diversos caminos, incluidas emisiones de aviones que vuelan en la parte baja de la estratosfera.

$K >> 1$: *La reacción favorece a los productos; las concentraciones de equilibrio de los productos son mayores que las de los reactivos.*

$$NO(g) + O_3(g) \rightleftharpoons NO_2(g) + O_2(g) \qquad K = \frac{[NO_2][O_2]}{[NO][O_3]} = 6 \times 10^{34} \qquad \text{(a 25 °C)}$$

TABLA 13.1 Constantes de equilibrio selectas (basadas en concentraciones)

Reacción	Constante de equilibrio, *K* (a 25 °C)
Reacción de no metales	
$\frac{1}{8}$ $S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$	4.2×10^{52}
$2\ H_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g)$	3.2×10^{81}
$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$	3.5×10^{8}
$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$	1.7×10^{-3} (a 2300 K)
$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$	1.7×10^{2}
Ácidos y bases débiles	
ácido fórmico	
$HCO_2H(ac) \rightleftharpoons HCO_2^-(ac) + H^+(ac)$	1.8×10^{-4}
ácido acético	
$CH_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(ac) + H^+(ac)$	1.8×10^{-5}
ácido carbónico	
$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H^+(ac)$	4.2×10^{-7}
amoniaco (base débil)	
$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$	1.8×10^{-5}
Sólidos muy poco solubles	
$CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$	3.8×10^{-9}
$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$	1.8×10^{-10}
$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + I^-(ac)$	1.5×10^{-16}

El valor muy grande de *K* nos dice que si 1 mol de NO y 1 mol de O_3 se mezclan en un matraz y se deja que lleguen al equilibrio, $[NO_2][O_2] >> [NO][O_3]$. Prácticamente no quedará nada de reactivos, y el matraz contendrá casi exclusivamente NO_2 y O_2. En la práctica, esta reacción es total, y no sería necesario usar la constante de equilibrio para calcular las cantidades de productos que se obtienen. Los métodos del capítulo 5 funcionarían muy bien.

Por otra parte, un valor pequeño de *K* indica que al llegarse al equilibrio muy poco de los reactivos se ha transformado en productos. Se favorece a los reactivos sobre los productos en el equilibrio.

K << 1: *La reacción favorece a los reactivos; las concentraciones de equilibrio de los reactivos son mayores que las de los productos.*

$$3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g) \qquad K = \frac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = 6.25 \times 10^{-58} \qquad \text{(a 25 °C)}$$

El problema de desafío conceptual PC-13.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Esto significa que $[O_3]^2 << [O_2]^3$, y que si colocamos O_2 en un matraz encontraremos *muy poco* O_3 cuando se alcance el equilibrio. La concentración de O_2 prácticamente no cambiará. En la terminología del capítulo 4, escribiríamos N.R. y diríamos que no hay reacción.

En contraste con las dos reacciones que acabamos de describir, la disociación del tetróxido de dinitrógeno tiene una constante de equilibrio que no es muy grande ni muy pequeña. A 407 K el valor es de 2.00, lo que implica que habrá concentraciones apreciables tanto de N_2O_4 como de NO_2 en el equilibrio. Ya confirmamos esto

(← pág. 577) calculando las concentraciones de equilibrio. En casos como éste, en los que K no es ni supergrande ni superpequeña, es preciso usar la constante de equilibrio para calcular qué tanto avanza una reacción hacia los productos. El intervalo de magnitudes de constantes de equilibrio que abarca este término medio depende de nuestra definición de concentración significativa. En general, si una constante de equilibrio es mayor que 10^{15} podemos decir con seguridad que la reacción se lleva a término. y si una constante de equilibrio es menor que 10^{-15} podemos decir que no hay reacción. En síntesis,

- Un valor de $K > 10^{15}$ quiere decir que los reactivos se han convertido casi totalmente en productos al llegarse al equilibrio. La reacción favorece tanto a los productos que decimos que es total.
- Un valor de $K < 10^{-15}$ es un índice de que muy poco de los reactivos se convirtió en productos en el equilibrio. La reacción favorece tanto a los reactivos que decimos que no hubo reacción.
- Un valor de K entre 1 y 10^{15} implica que el sistema favorece a los productos, pero en el equilibrio hay cantidades significativas tanto de reactivos como de productos.
- Un valor de K entre 10^{-15} y 1 implica que el sistema favorece a los reactivos, pero en el equilibrio hay cantidades significativas tanto de reactivos como de productos.

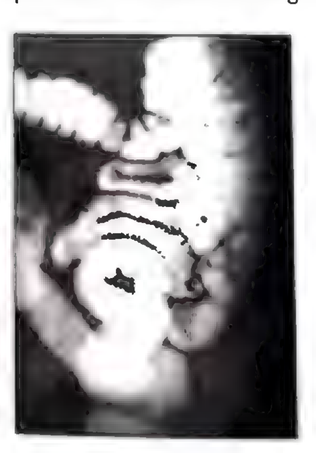
Ejemplos de sistemas que favorecen a los reactivos y en los que se forman cantidades significativas de productos son las reacciones de ionización de los ácidos y bases de la tabla 13.1. Para el ácido acético, el principal ingrediente del vinagre,

$$CH_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons CH_3CO_2^-(ac) + H^+(ac)$$

$$K = \frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

El valor de K para el ácido acético es pequeño, así que en el equilibrio las concentraciones de productos (iones acetato e hidrógeno) son pequeñas con relación a la concentración del reactivo (moléculas de ácido acético). Dado el valor de la constante de equilibrio, es obvio el poqué los químicos dicen que el ácido acético es un ácido débil.

Los pacientes pueden beber un "coctel de bario" que contiene $BaSO_4$ para hacer al intestino visible en las radiografías, pero el bario es tóxico y los iones Ba^{2+} se deben mantener en una concentración bajo en el organismo. La constante de equilibrio del proceso de disolución de $BaSO_4$ para formar iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} es de 1.1×10^{-10}, no lo bastante pequeña según nuestro criterio como para decir que no hay reacción. Resulta que la concentración calculada de iones bario es lo bastante baja como para que el procedimiento médico sea seguro.



Radiografía del conducto intestinal. Si se toma un "coctel de bario" que contiene una suspensión de partículas de sulfato de bario, es posible que el conducto intestinal sea visible en una radiografía como ésta. Puesto que la disolución de sulfato de bario en agua favorece mucho a los reactivos, el organismo absorbe muy poco del ion Ba^{2+}, el cual es tóxico. *(Susan Leavines/Science Source/Photo Researchers, Inc.)*

Ejercicio 13.4 Uso de las constantes de equilibrio

Use constantes de equilibrio (Tabla 13.1) para predecir cuáles de las reacciones que siguen favorecen a los productos. Luego ordene las reacciones de la que más favorece a los reactivos a la que más favorece a los productos.

(a) $\frac{1}{8} S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$
(b) $2\ H_2O(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$
(c) $HCO_2^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons HCO_2H(ac)$
(d) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$
(e) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

Ejercicio 13.5 Comparación de alcances de reacción

Si colocamos AgCl y AgI sólidos en 1.0 L de agua en vasos separados, ¿en cuál vaso será mayor la concentración de ion plata, $[Ag^+]$?

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$ $\quad K = 1.8 \times 10^{-10}$
$AgI(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + I^-(ac)$ $\quad K = 1.5 \times 10^{-16}$

La relación entre el cambio de energía libre de Gibbs y la constante de equilibrio se trata en términos cuantitativos más adelante en el capítulo.

Ejercicio 13.6 Constante de equilibrio y cambio de energía libre

Remítase al ejercicio 13.4 y use datos del apéndice J para calcular el cambio de energía libre de Gibbs para cada reacción. ¿Qué correlación hay entre la magnitud de K y el signo del cambio de energía libre de Gibbs? ¿Dan ambos información similar acerca de una reacción? Explique por qué sí o por qué no.

13.5 CÁLCULO DE CONCENTRACIONES EN EQUILIBRIO

Las constantes de equilibrio de la tabla 13.1 y de colecciones más extensas de datos, pueden servir para calcular qué cantidad de producto se forma y qué tanto queda de los reactivos una vez que un sistema ha alcanzado el equilibrio. Como ejemplo, consideremos la reacción del azufre y el oxígeno para dar dióxido de azufre, que tiene una constante de equilibrio muy grande de 4.2×10^{52} a 25 °C.

$$\frac{1}{8} S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g) \qquad K = 4.2 \times 10^{52} \qquad \text{(a 25 °C)}$$

Suponga que partimos de 4.0 mol/L de O_2 y un gran exceso de azufre. Si la reacción se efectúa en un matraz cerrado para que el sistema pueda llegar al equilibrio, podemos calcular la cantidad de O_2 que queda y la cantidad de SO_2 que se forma en el equilibrio. Como hicimos antes, hagámos un resumen de la información del problema en una tabla cuyo encabezado es la ecuación química de la reacción. (Dado que S_8 es un sólido y no aparece en la expresión de la constante de equilibrio, no necesitamos entradas bajo S_8 en la tabla.)

	$\frac{1}{8} S_8(s)$	+	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$SO_2(g)$
Concentración inicial (mol/L)			4.0		0.0
Cambio de concentración al reaccionar (mol/L)			$-x$		$+x$
Concentración de equilibrio (mol/L)			$(4.0 - x)$		x

Conocemos las concentraciones del reactivo y del producto antes de la reacción, pero no sabemos cuántos moles por litro de O_2 se consumen durante la reacción, así que designamos esto como x. Puesto que la relación molar es (1 mol de O_2)/(1 mol de SO_2), sabemos que se forman x mol/L de SO_2 cuando x mol/L de O_2 se consumen. Para calcular la concentración de O_2 tomamos la que estaba presente inicialmente (4.0 mol/L) menos la que se consumió en la reacción (x mol/L). La concentración en equilibrio de SO_2 debe ser la concentración inicial (0.0 mol/L) más lo que se formó en la reacción (x mol/L). Si colocamos estos valores en la expresión de la constante de equilibrio tenemos

$$K = \frac{[SO_2]}{[O_2]} = \frac{x}{4.0 - x} = 4.2 \times 10^{52}$$

Despejando x algebraicamente (y siguiendo las reglas estándar para las cifras significativas) vemos que

$$x = (4.2 \times 10^{52})(4.0 - x)$$
$$x = 16.8 \times 10^{52} - (4.2 \times 10^{52})x$$
$$x + (4.2 \times 10^{52})x = 16.8 \times 10^{52}$$

Observe que $x + (4.2 \times 10^{52})x = (1 + 4.2 \times 10^{52})x$, que es prácticamente igual a $4.2 \times 10^{52}x$, porque 4.2×10^{52} es tan grande en comparación con 1 que sumarle 1 no lo modifica en forma perceptible. Entonces,

$$x = \frac{16.8 \times 10^{52}}{4.2 \times 10^{52}} = 4.0$$

La concentración de equilibrio de SO_2 es de 4.0 mol/L y la de O_2 es $(4.0 - x)$ mol/L = 0 mol/L. Es decir, dentro de la precisión de nuestro cálculo, ¡todo el O_2 se convirtió en SO_2! Un valor de K mayor que 10^{15} implica que prácticamente todos los reactivos se convirtieron en productos. La reacción favorece a los productos y es total.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.3 Cálculo de concentraciones de equilibrio

Considere la reducción de dióxido de carbono con hidrógeno para dar vapor de agua y monóxido de carbono a 420 °C.

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g) \qquad K = 0.10 \qquad (\text{a } 420\ °C)$$

Suponga que coloca suficiente H_2 y CO_2 en un matraz, de modo que sus concentraciones iniciales son de 0.050 mol/L. Calienta la mezcla a 420 °C y espera a que se establezca el equilibrio. ¿Qué concentraciones tienen los productos y reactivos en el equilibrio?

Respuesta $[H_2O] = [CO] = 0.012$ mol/L; $[H_2] = [CO_2]$ 0.038 mol/L

Explicación Prepare una tabla e información igual que antes:

	H_2	+	CO_2	$\rightleftharpoons$	H_2O	+	CO
Concentración inicial (mol/L)	0.050		0.050		0.000		0.000
Cambio de concentración al reaccionar (mol/L)	$-x$		$-x$		$+x$		$+x$
Concentración de equilibrio (mol/L)	$0.050 - x$		$0.050 - x$		x		x

En esta ecuación todas las relaciones molares son 1:1. Esto nos dice que se consume igual número de moles de H_2 y CO_2 al avanzar la reacción hacia el equilibrio. Puesto que ambas sustancias están en el mismo matraz, esto nos indica que se consume un número igual de moles por litro (concentraciones iguales), y denotamos esto con x. Dado que las concentraciones iniciales eran iguales, también lo serán las concentraciones de H_2 y CO_2 en equilibrio. Cada una será igual a la concentración inicial menos el cambio (x) al consumirse los reactivos. Las relaciones molares también nos dicen que si la concentración de H_2 disminuye en x mol/L, la concentración de H_2O (y la de CO) deben aumentar en la misma cantidad, x mol/L. Sustituyendo estos valores en la expresión de K tenemos

$$K = 0.10 = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{(x)(x)}{(0.050 - x)(0.050 - x)} = \frac{x^2}{(0.050 - x)^2}$$

Despejar x aquí no es tan difícil como podría parecer. Dado que el miembro derecho es un cuadrado perfecto, podemos sacar la raíz cuadrada de ambos miembros para dar

$$\sqrt{K} = \sqrt{0.10} = 0.316 = \frac{x}{(0.050 - x)}$$

y luego despejar x.

$$x = 0.316 \times (0.050 - x)$$
$$x = 0.0158 - 0.316x$$
$$1.316x = 0.0158$$
$$x = 0.012$$

Así, la concentración de ambos productos es de 0.012 mol/L, mientras que la de los reactivos restantes es de $(0.050 - x)$ mol/L = 0.038 mol/L. Para comprobar el cálculo, sustituya estas concentraciones en la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[H_2O][CO]}{[H_2][CO_2]} = \frac{(0.012)^2}{(0.038)^2} = 0.099 \cong 0.10$$

La buena concordancia indica que las concentraciones de equilibrio probablemente son correctas. El resultado demuestra cuantitativamente que un valor de K menor que uno indica que una reacción favorece a los reactivos, porque en equilibrio las concentraciones de los productos son menores que las de los reactivos.

Práctica de resolución de problemas 13.3

La constante de equilibrio para el proceso de disolución de la sustancia insoluble yoduro de oro(I), AuI(s), en agua es de 1.6×10^{-23}. Escriba la expresión de la constante de equilibrio y calcule la concentración de Au^+(ac) e I^-(ac) en una solución en la que 0.345 g de AuI(s) están en equilibrio con los iones acuosos.

Si una reacción tiene una fuerte tendencia a ocurrir en una dirección, la reacción inversa tiene muy poca tendencia a efectuarse. Esto quedó claro al hablar de la energía libre de Gibbs (*pág. 282*): si ΔG es negativa para una reacción en una dirección, es positiva y de igual magnitud para la reacción inversa. Podemos sacar una conclusión similar acerca de las constantes de equilibrio. Por ejemplo, la tabla 13.1 muestra que la combustión del hidrógeno para formar vapor de agua tiene una constante de equilibrio enorme (3.2×10^{81}), y el apéndice J muestra que la reacción tiene un valor negativo grande de $\Delta G°$ (−457 kJ). La reacción favorece a los productos, en gran medida porque es muy exotérmica. La reacción inversa, la descomposición del agua en sus elementos,

$$2\ H_2O(g) \rightleftarrows 2\ H_2(g) + O_2(g) \qquad K = \frac{[H_2]^2\,[O_2]}{[H_2O]^2} = 3.1 \times 10^{-82} \qquad \text{(a 25 °C)}$$

favorece marcadamente a los reactivos, como indica el valor *muy* pequeño de K y el valor positivo grande de $\Delta G°$ (+457 kJ).

Ejercicio 13.7 **Manipulación de constantes de equilibrio**

La constante de equilibrio para la ionización del amoniaco en solución acuosa es de 1.8×10^{-5}:

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K = 1.8 \times 10^{-5}$$

(a) ¿La constante de equilibrio para la reacción inversa, la unión de ion amonio y ion hidróxido para dar amoniaco y agua, es grande o pequeña?
(b) ¿Qué le dice el valor de esta constante de equilibrio acerca del grado en que puede ocurrir la reacción entre los iones amonio e hidróxido?
(c) ¿Qué sucedería si agregara una solución 1.0 M de cloruro de amonio a una solución 1.0 M de hidróxido de sodio?
(d) ¿Qué valor tiene K para la reacción entre los iones amonio e hidróxido?

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.4 Cálculo de concentraciones de equilibrio

Cuando el yoduro de hidrógeno gaseoso incoloro se calienta a 745 K, aparece un hermoso color púrpura que indica la formación de algo de yodo gaseoso por la descomposición parcial del compuesto en sus elementos:

$$2\,HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g) \qquad K = 0.0200 \qquad (a\ 745\ K)$$

Suponga que 1.00 mol de HI(g) y 1.00 mol de $H_2(g)$ se sella en un matraz de 10.0 L y se calienta a 745 K. ¿Qué concentraciones tendrán todas las sustancias cuando se haya alcanzado el equilibrio?

Respuesta [HI] = 0.096 M; $[I_2]$ = 0.0018 M; $[H_2]$ = 0.102 M

Explicación En este caso se puede hacer una tabla con números de moles o bien concentraciones. Escogemos lo segundo porque queremos concentraciones como resultado final. Esto quiere decir que necesitamos dividir cada número de moles dado entre el volumen del matraz. (Para HI tenemos [HI] = 1.00 mol/10.0L = 0.100 mol/L.) Dado que en un principio no hay I_2 presente, la reacción debe ocurrir de izquierda a derecha. Por tanto, sea x mol/L la concentración de I_2 que se había formado al llegarse al equilibrio, y la tabla es

	2 HI(g)	$\rightleftharpoons$	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$
Concentración inicial (mol/L)	0.100		0.100		0.000
Cambio durante la reacción (mol/L)	$-2x$		$+x$		$+x$
Concentración de equilibrio (mol/L)	$(0.100 - 2x)$		$(0.100 + x)$		x

Puesto que los coeficientes de H_2 e I_2 son iguales, si se producen x mol/L de I_2 se producirán también x mol/L de H_2. Por tanto, el cambio en H_2 e I_2 es $+x$ mol/L. Puesto que el coeficiente de HI es dos veces el de I_2, deben desaparecer dos veces más moles de HI que los moles de I_2 que se forman; el cambio en [HI] es $-2x$ mol/L. Ahora podemos escribir la expresión de la constante de equilibrio en términos de las concentraciones de equilibrio.

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0.100 + x)x}{(0.100 - 2x)^2} = 0.0200$$

Puesto que el cociente de términos en x no es un cuadrado perfecto, no podemos sacar raíz cuadrada como en el ejemplo 13.3. Si hacemos las multiplicaciones del numerador y el denominador tenemos

$$\frac{0.100x + x^2}{0.0100 - 0.400x + 4x^2} = 0.0200$$

Multiplicamos ambos miembros por el denominador y desarrollamos los términos para dar

$$0.100x + x^2 = 0.0200 \times (0.0100 - 0.400x + 4x^2) = 0.000200 - 0.00800x + 0.0800x^2$$

Si reunimos los términos en x^2 y en x tenemos

$$0.9200x^2 + 0.10800x - 0.000200 = 0$$

Ésta es una ecuación cuadrática de la forma $ax^2 + bx + c = 0$, donde $a = 0.9200$, $b = 0.10800$, y $c = -0.000200$ y podemos resolverla usando la fórmula cuadrática (Apéndice B.4).

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{(b^2 - 4ac)}}{2a}$$

$$= \frac{-0.10800 \pm \sqrt{(0.10800^2 - 4 \times 0.9200 \times (-0.000200))}}{2 \times 0.9200} = \frac{-0.10800 \pm 0.11135}{1.840}$$

Esto da $x = 1.83 \times 10^{-3}$ o $x = -0.119$. Podemos eliminar la segunda raíz porque daría una concentración negativa de I_2 en el equilibrio, lo cual es obviamente imposible. Usando la primera raíz y la fila de concentración de equilibrio de la tabla tenemos

$$[HI] = (0.100 - 2x) \text{ mol/L} = 0.100 - (2 \times 1.83 \times 10^{-3}) = 0.0963 \text{ mol/L}$$

$$[H_2] = (0.100 + x) \text{ mol/L} = 0.100 + 1.83 \times 10^{-3} = 0.102 \text{ mol/L}$$

$$[I_2] = x \text{ mol/L} = 0.00183 \text{ mol/L}$$

Al resolver este problema podríamos haber optado por hacer que $-x$ fuera el cambio en la concentración de HI, en cuyo caso los cambios en las concentraciones de H_2 y I_2 habrían sido $+\frac{1}{2}x$ cada uno.

Para resolver el problema hacemos uso del álgebra, y después comprobamos el rsultado obtenido. Esto se hace fácilmente sustituyendo las concentraciones de equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y verificando que se obtenga el valor correcto de K.

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0.102) \times (0.00183)}{(0.0963)^2} = 0.0201$$

Esto es aceptable porque sólo hay diferencia en la última cifra significativa.

Práctica de resolución de problemas 13.4

Obtenga de la tabla 13.1 la constante de equilibrio para la disociación del tetróxido de dinitrógeno para formar dióxido de nitrógeno. Si se colocan inicialmente 1.00 mol de N_2O_4 y 0.500 mol de NO_2 en un recipiente de 4.00 L, calcule las concentraciones de N_2O_4(g) y NO_2(g) una vez alcanzado el equilibrio a 25 °C.

13.6 DESPLAZAMIENTO DE UN EQUILIBRIO QUÍMICO: PRINCIPIO DE LE CHATELIER

Suponga que usted es un ingeniero ambiental, biólogo o geólogo y que acaba de medir la concentración de ion hidrógeno, H^+, en un lago. Usted sabe que los iones H^+ participan en muchas reacciones en equilibrio en el lago. ¿Cómo puede predecir la influencia de un cambio en las condiciones? Por ejemplo, ¿qué sucede si hay un gran aumento en la lluvia ácida cuya concentración de ion hidrógeno es diferente de la del lago? ¿O qué sucede si se añade cal (óxido de calcio), una base fuerte, al lago? Estas preguntas y muchas otras similares pueden contestarse cualitativamente aplicando una útil pauta llamada **principio de Le Chatelier:** *si un sistema está en equilibrio y las condiciones se alteran de modo que el sistema ya no está en equilibrio, el sistema se ajustará a un nuevo estado de equilibrio tal que se compense o contrarreste parcialmente el cambio en las condiciones.* Cuando decimos que un sistema se ajusta o desplaza, queremos decir que hay una reacción neta hacia adelante o bien hacia atrás, que cambia las concentraciones de todos los reactivos y productos hasta alcanzarse un nuevo estado de equilibrio (apropiado para las nuevas condiciones). El principio de Le Chatelier aplica a cambios en condiciones tales como las concentraciones de los reactivos o productos que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio, la presión o volumen del sistema en equilibrio, y la temperatura. La modificación de tales condiciones, que causa un cambio en las concentraciones de equilibrio de los reactivos y productos, se denomina **desplazamiento de un equilibrio.**

Henri Le Chatelier (1850-1936) fue un químico francés que, como resultado de sus estudios de la química del cemento, desarrolló sus ideas acerca de la forma en la que la alteración de las condiciones afecta a un sistema en equilibrio.

Cambio de las concentraciones de reactivos o productos

Si se altera la concentración de un solo reactivo o producto, el sistema ya no puede estar en equilibrio porque el cociente de concentraciones de la expresión de la constante de equilibrio tendrá un valor diferente del de la constante. Si se reduce la concentración de un solo reactivo o producto, el sistema reaccionará para establecer un

Los problemas de desafío conceptual PC-13.D y PC-13.E al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Figura 13.4 Estalactitas en una cueva de piedra caliza. Estalactitas como éstas penden del techo de las cuevas. Las estalagmitas crecen desde el piso de las cuevas hacia las estalactitas. Ambas consisten en piedra caliza, $CaCO_3$. El proceso que produce estas hermosas formaciones es un ejemplo excelente de equilibrio químico.

nuevo equilibrio en el que la reducción de concentración se haya compensado o contrarrestado parcialmente. Si se aumenta una concentración, el sistema reaccionará para reducir un poco esa concentración y alcanzar un nuevo equilibrio.

El efecto de modificar una concentración tiene muchas consecuencias importantes. Por ejemplo, cuando baja un poco la concentración de una sustancia necesaria para el organismo, se desplazan varios equilibrios químicos, catalizados por enzimas, para aumentar la concentración de esa sustancia. En los procesos industriales, es común retirar continuamente los productos de una reacción. Esto desplaza uno o más equilibrios para formar más productos y así elevar al máximo posible el rendimiento de la reacción.

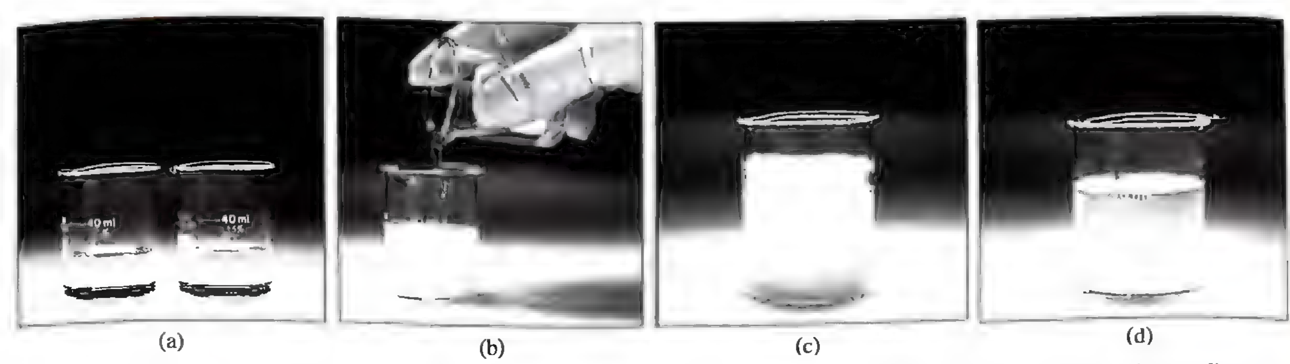
En la Naturaleza, aun los cambios pequeños en las condiciones, causan efectos como la formación de estalactitas y estalagmitas en las cuevas (Figura 13.4) y la costra de piedra caliza que gradualmente se acumula en una tetera si se hierve agua dura en ella. En ambos ejemplos interviene el carbonato de calcio. La piedra caliza, una forma de carbonato de calcio, $CaCO_3$, está presente en depósitos subterráneos, residuos de antiguos océanos de los cuales se precipitó hace mucho. La piedra caliza reacciona con una solución acuosa de CO_2 y se disuelve.

$$CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2\ HCO_3^-(ac)$$

Si el agua subterránea saturada con CO_2 encuentra un lecho de piedra caliza bajo la superficie del terreno, ocurrirá la reacción hacia adelante hasta alcanzar el equilibrio, y subsecuentemente el agua contendrá concentraciones significativas de iones Ca^{2+} y HCO_3^- acuosos además de CO_2 disuelto. Estos iones, a menudo acompañados por Mg^{2+}(ac), constituyen el agua dura (Sección 16.7).

Obsérvese que en tanto no cambie la temperatura, el valor de la constante de equilibrio tampoco cambia. La adición o eliminación de un reactivo o producto no altera el valor de la constante de equilibrio, pero sí cambia la concentración de la sustancia que se quita o agrega. Si esa concentración aparece en la expresión de la constante de equilibrio, el valor de la expresión cambia. Dado que el valor del cociente de concentraciones ya no es K, el sistema deja de estar en equilibrio y debe reaccionar para alcanzar un nuevo equilibrio.

El agua dura contiene CO_2 disuelto y iones metálicos como Ca^{2+} y Mg^{2+}.



(a) (b) (c) (d)

Figura 13.5 **Reacción de $CaCl_2$(ac) con $NaHCO_3$(ac).** (a) Estas dos soluciones salinas proporcionan iones Ca^{2+} y HCO_3^-, que son productos en la ecuación iónica neta de la reacción de carbonato de calcio con dióxido de carbono. (b) Si aumentamos las concentraciones de los productos mezclando las dos soluciones, el equilibrio se desplazará hacia los reactivos. (c) El CO_2 producido por la reacción inversa burbujea al salir de la solución hacia el aire, con lo que reduce la concentración de un reactivo en solución y desplaza el equilibrio hacia la izquierda. (d) Por ello, la reacción inversa continúa hasta que casi todos los iones Ca^{2+} y HCO_3^- han reaccionado para formar CO_2, $CaCO_3$ y agua. *(C. D. Winters)*

Al igual que en todos los equilibrios, ocurre una reacción inversa además de la reacción hacia adelante, y puede demostrarse mezclando soluciones acuosas de $CaCl_2$ y $NaHCO_3$ (sales que contienen los iones Ca^{2+} y HCO_3^-) en un vaso abierto (Figura 13.5). Después de un tiempo se observan burbujas de CO_2 gaseoso y un precipitado de $CaCO_3$ sólido. Dado que el vaso está abierto al aire, cualquier CO_2 gaseoso que escape de la solución se alejará. Esto reduce la concentración de CO_2(ac) y hace que el equilibrio se desplace para producir más CO_2. Finalmente, todos los iones de Ca^{2+} y HCO_3^- disueltos desaparecerán de la solución, habiéndose convertido en CO_2 gaseoso, $CaCO_3$ sólido y agua.

Suponga que una corriente de agua freática que contiene CO_2, Ca^{2+} y HCO_3^- disueltos sale al aire dentro de una cueva (o se vierte como agua dura en una tetera). Salen burbujas de dióxido de carbono de la solución, la concentración de CO_2 disminuye en el lado de los reactivos, y el equilibrio se desplaza hacia los reactivos. Hay una reacción inversa neta que forma CO_2, compensando parcialmente la reducción en la concentración de CO_2(ac). Algunos de los iones calcio e hidrógeno carbonato se combinan, y se precipita un poco de $CaCO_3$ como una hermosa estalactita en la cueva (o como sarro en la tetera).

En síntesis, si añadimos un reactivo o producto que aparece en la expresión de la constante de equilibrio, a una reacción en equilibrio a una temperatura dada, siempre se consumirá una parte de la sustancia añadida mientras la reacción compensa la perturbación. Asimismo, si se elimina un reactivo o producto, se reabastecerá parcialmente esa sustancia mediante un desplazamiento en el equilibrio. Si se añade un reactivo, se formará más producto. Si se elimina un producto, la reacción lo compensará formando más producto y consumiendo más reactivos.

Ejercicio 13.8 Efecto de agregar una sustancia

El pentacloruro de fósforo sólido se descompone al calentarse para formar cloro y tricloruro de fósforo gaseosos. Escriba la ecuación del equilibrio que se establece cuando se coloca pentacloruro de fósforo en un recipiente, éste se sella al vacío, y el sólido se

PRÁCTICA QUÍMICA

Crecimiento de cristales por desplazamiento de equilibrios

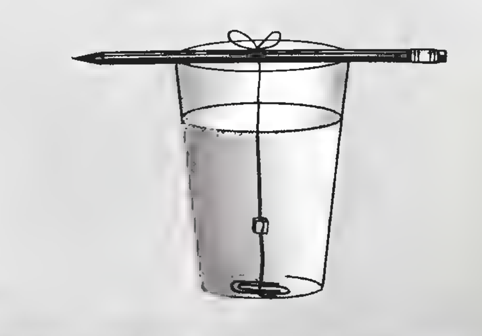
Los cristales que se hacen crecer lentamente pueden alcanzar gran tamaño y tener formas interesantes y hermosas. Este experimento de crecimiento de cristales toma días o semanas, pero los resultados pueden ser impresionantes. Obtenga los materiales siguientes:

- Cerca de $\frac{1}{8}$ de taza (30 mL) de una o más de las siguientes sales: alumbre ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12\ H_2O$), vitriolo azul o piedra azul ($Cu(SO_4)_2 \cdot 5\ H_2O$), sal de Epsom ($MgSO_4 \cdot 7\ H_2O$), o sal de mesa ($NaCl$)
- Para cada sal que quiera cristalizar, dos vasos de plástico transparentes de 4 oz o 6 oz (o recipientes similares limpios) y algo para tapar el vaso (envoltura plástica está bien)
- Agua, algo con que agitar, un broche (clip) para papel recubierto de plástico, un lápiz, hilo y (opcional) petrolato (vaselina)

La sal de Epsom es un laxante y las sales de cobre son dañinas si se ingieren, así que tenga cuidado con ellas, pero todas estas sales se pueden vaciar sin peligro al drenaje después de terminar el experimento.

Prepare una solución saturada de la sal colocándola en un vaso, llene hasta $\frac{1}{3}$ o $\frac{1}{2}$ con agua tibia de la llave, agite cada 5 minutos durante media hora. Deberá quedar un poco de la sal sólida en el fondo del vaso. Si todo el sólido se disuelve, añada más sólido y agite más. Mientras espera que la sal se disuelva, ate un extremo del hilo al broche y el otro al lápiz. Ajuste el hilo de modo que pueda colocar el lápiz atravesado sobre la boca del segundo vaso, suspendiendo el broche de modo que apenas descanse sobre el fondo del vaso. Si quiere "cultivar" un cristal en verdad grande, recubra casi todo el hilo con petrolato, dejando sólo sin recubrir una pequeña sección cerca de 1 cm del fondo del vaso. Una vez que tenga la certeza de que la solución de sal está saturada, decántela hacia el segundo vaso, y deje atrás todo el sólido. Coloque el lápiz, hilo y broche en el vaso y tape todo con envoltura plástica.

Ponga el vaso en algún lugar donde no lo vayan a mover y la temperatura sea más o menos constante. (No lo ponga en una ventana donde le vaya a dar el sol, ni sobre un radiador.) Revíselo al menos una vez al día. Algo del agua se evaporará, pero muy lentamente porque el vaso está tapado y el vapor no puede escapar. Observe lo que sucede durante un periodo de semanas o incluso meses. ¿Qué ve en el hilo? Explique sus observaciones en términos de equilibrio entre los iones de la sal que disolvió y la sal sólida. ¿Qué desplaza el equilibrio para dar los resultados observados? ¿Por qué es importante que el agua se evapore lentamente?



calienta. Una vez que el sistema ha alcanzado el equilibrio a una temperatura dada, ¿qué efecto surtirá sobre el equilibrio (a) agregar cloro al recipiente; (b) agregar tricloruro de fósforo al recipiente; (c) agregar pentacloruro de fósforo al recipiente?

Cambio de volumen o presión en equilibrios gaseosos

Una forma de modificar la presión de una mezcla gaseosa en equilibrio es mantener el volumen constante y añadir una o más de las sustancias cuyas concentraciones aparecen en la expresión de la constante de equilibrio. Ésta es la situación que acabamos de describir. Aquí consideraremos otras formas de cambiar la presión o el volumen.

La presión de todas las sustancias en un equilibrio gaseoso se puede alterar variando el volumen del recipiente. Considere el efecto que tiene triplicar la presión sobre el equilibrio

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad K = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]}$$

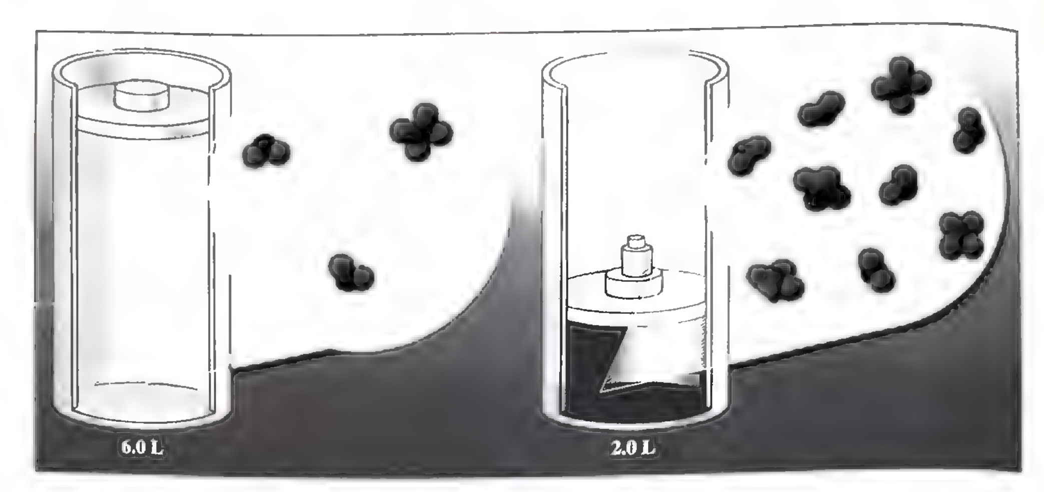


Figura 13.6 Desplazamiento de equilibrio modificando la presión y el volumen. Si reducimos el volumen de una mezcla en equilibrio de NO_2 y N_2O_4 de 6.0 L a 2.0 L, el equilibrio se desplazará hacia el menor número de moléculas en la fase gaseosa (el lado del N_2O_4) para compensar parcialmente el aumento en la presión. Cuando se alcanza el nuevo equilibrio, las concentraciones tanto de NO_2 como de N_2O_4 han aumentado, pero la concentración de NO_2 es menos de tres veces mayor, mientras que la de N_2O_4 es más de tres veces mayor. La presión total cambia de 1.00 atm a 2.62 atm (no a 3.00 atm, que era la nueva presión antes de desplazarse el equilibrio).

cuando se reduce el volumen del recipiente a un tercio de su valor original (a temperatura constante). Esto se muestra en la figura 13.6. El efecto de reducir el volumen es aumentar las presiones de N_2O_4 y NO_2 al triple de sus valores originales. La reducción del volumen también incrementa las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 al triple de sus valores de equilibrio. Dado que $[NO_2]$ se eleva al cuadrado pero $[N_2O_4]$ no, triplicar ambas concentraciones altera el valor del miembro derecho de la ecuación de la constante de equilibrio, y debe haber una reacción neta para lograr un nuevo equilibrio en el que el miembro derecho sea igual a K. Según el principio de Le Chatelier, la reacción debería desplazarse para compensar parcialmente el incremento en la presión, reduciendo un poco la presión. Esto puede suceder si el número total de moléculas de gases disminuye, ya que la presión de un gas es proporcional al número de moléculas presentes. En el caso del equilibrio N_2O_4/NO_2, ocurrirá la reacción inversa para reducir el número de moléculas en la fase gaseosa y por ende la presión. Esto compensará parcialmente el incremento en la presión que ocurrió cuando se redujo el volumen del sistema.

Sin embargo, considera la situación respecto a otro equilibrio que ya hemos mencionado:

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Suponga que la presión de este sistema se triplica reduciendo su volumen a un tercio del volumen original. ¿Qué sucedería con el equilibrio? En este caso, todas las concentraciones se triplicarían, pero como hay igual número de moles de sustancias gaseosas en ambos miembros de la ecuación, la expresión de la constante de equilibrio seguiría teniendo el mismo valor numérico. Es decir, el sistema sigue en equilibrio, y no se requiere un desplazamiento del equilibrio.

Ejercicio 13.9 Un cambio de volumen no siempre desplaza un equilibrio

En el ejemplo de resolución de problemas 13.4 averiguamos que para la reacción

$$2\ HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g) \qquad K = 0.0200 \qquad \text{(a 745 K)}$$

las concentraciones de equilibrio eran [HI] = 0.0963 mol/L, $[H_2]$ = 0.102 mol/L e $[I_2]$ = 0.00183 mol/L. Demuestre que si se triplica cada una de estas concentraciones al reducir el volumen de este sistema en equilibrio a un tercio de su valor inicial, el sistema seguirá estando en equilibrio y no habrá ningún desplazamiento del mismo.

Por último, considere qué sucedería si se incrementara la presión del sistema en equilibrio N_2O_4/NO_2 añadiendo un gas inerte como nitrógeno sin modificar el volumen. La presión total del sistema aumentaría, pero como no cambiarían ni las cantidades de N_2O_4 y NO_2 ni el volumen, las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 seguirían siendo las mismas. Puesto que las concentraciones que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio no han cambiado, el sistema sigue en equilibrio y no ocurrirá un desplazamiento (ni habrá necesidad de que ocurra). Así, un cambio en la presión de un sistema en equilibrio tiene que modificar las concentraciones de las sustancias en la expresión de la constante de equilibrio para que ocurra un desplazamiento de éste.

Ejercicio 13.10 Efecto de un cambio de volumen

Verifique lo dicho en el texto acerca de que, para el sistema N_2O_4/NO_2, reducir el volumen a un tercio de su valor original aumenta la concentración en equilibrio de N_2O_4 en un factor de más de tres al tiempo que aumenta la concentración de NO_2 en un factor de menos de tres. Parta de las condiciones de equilibrio que calculó en la práctica de resolución de problemas 13.4. Luego reduzca el volumen del sistema de 4.00 L a 1.33 L, y calcule las nuevas concentraciones de N_2O_4 y NO_2, suponiendo que todavía no ha ocurrido el desplazamiento del equilibrio. Luego prepare la tabla acostumbrada de concentraciones iniciales, cambio y concentraciones de equilibrio, y calcule las concentraciones en el nuevo equilibrio.

Cambio de temperatura

Cuando cambia la temperatura, los valores de casi todas las constantes de equilibrio también cambian, y los sistemas reaccionan para alcanzar nuevos equilibrios congruentes con los nuevos valores de *K*. Podemos hacer una predicción cualitativa acerca del efecto de la temperatura sobre un equilibrio si sabemos si la reacción es exotérmica o endotérmica. Por ejemplo, consideremos la reacción endotérmica en fase gaseosa de N_2 con O_2 para dar monóxido de nitrógeno, NO.

El problema de desafío conceptual PC-13.F al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) \qquad \Delta H^\circ = 180.5\ \text{kJ}$$

$$K = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} \qquad \begin{array}{ll} K = 4.5 \times 10^{-31} & \text{a 298 K} \\ K = 6.7 \times 10^{-10} & \text{a 900 K} \\ K = 1.7 \times 10^{-3} & \text{a 2300 K} \end{array}$$

En este caso la constante de equilibrio aumenta considerablemente al aumentar la temperatura. A 298 K la constante de equilibrio es tan pequeña que prácticamente no hay reacción. Suponga que una mezcla que está en equilibrio a temperatura ambiente se calienta repentinamente a 2300 K. ¿Qué sucedería? El equilibrio deberá desplazarse para compensar parcialmente el incremento de temperatura. Esto sucede si la

reacción se desplaza en la dirección endotérmica, pues ello implicaría transferir energía hacia el sistema de reacción. Las partículas del entorno le transferirían energía para contrarrestar parcialmente el aumento de temperatura. Para la reacción $N_2 + O_2$, el proceso hacia adelante es endotérmico, así que predecimos que N_2 y O_2 reaccionarán para producir más NO. En el nuevo equilibrio, la concentración de NO deberá ser más alta y las de N_2 y O_2 más bajas. Puesto que esto hace que el numerador de la expresión para K sea mayor y que el denominador sea menor, K deberá ser mayor a la temperatura más alta, lo que concuerda con el resultado experimental.

El efecto de la temperatura sobre la reacción de N_2 con O_2 tiene importantes consecuencias. Esta reacción produce NO en la atmósfera cuando un rayo eleva repentinamente la temperatura del aire. Puesto que la reacción inversa es lenta a temperatura ambiente, y como una vez que pasa el rayo el aire se enfría rápidamente a temperaturas normales, gran parte del NO que se produce no reacciona para convertirse en N_2 y O_2 como ocurriría en el equilibrio. Esto crea un mecanismo natural por el que el nitrógeno del aire se convierte en una forma que las plantas pueden aprovechar. (La conversión del nitrógeno en una forma útil se llama fijación de nitrógeno; ← *pág. 344.*) Los seres humanos han tratado de utilizar el mismo proceso para producir NO y a partir de él HNO_3 para usarlo como fertilizante. A fines del siglo XIX una planta química en las cataratas del Niágara, Nueva York (donde había abundante electricidad) operó durante varios años un proceso de arco eléctrico para fijar nitrógeno. Esta planta fue importante porque fue el primer intento de superar las limitaciones del crecimiento de las plantas causadas por falta de suficiente nitrógeno en los suelos que se habían cultivado intensamente. Hace cien años los científicos y gran parte del público en general estaban preocupados por la posibilidad de que las tierras agrícolas del planeta no pudieran producir suficientes alimentos para la población en crecimiento. Por ello se hicieron grandes esfuerzos por ajustar las condiciones de la reacción $N_2 + O_2$ a fin de obtener rendimientos importantes de NO. La temperatura tan alta de un rayo o un arco eléctrico era una forma de hacerlo.

Otra consecuencia del desplazamiento hacia los productos en la reacción $N_2 + O_2$ a alta temperatura es que los motores de automóvil emiten pequeñas concentraciones de NO. El NO se oxida rápidamente a NO_2, que es pardo, en el aire que está sobre las ciudades, y el NO_2 a su vez da origen a muchas otras reacciones que crean problemas de contaminación atmosférica. Éstos se tratan en la sección 14.12. Una de las funciones de los convertidores catalíticos de los automóviles es reducir los óxidos de nitrógeno otra vez a nitrógeno elemental.

El efecto sobre K de aumentar la temperatura de la reacción $N_2 + O_2$ nos lleva a una conclusión general. *Para una reacción endotérmica, un aumento en la temperatura siempre implica un aumento en K; la reacción favorecerá más a los productos a temperaturas más altas.* Cuando se alcanza el equilibrio a la temperatura más alta, la concentración de productos es mayor y la de los reactivos es menor. Asimismo, como ilustra el ejemplo de resolución de problemas 13.5, lo opuesto vale para una reacción exotérmica. *Para una reacción exotérmica, un aumento en la temperatura siempre implica una disminución en K; la reacción favorecerá menos a los productos a temperaturas más altas.*

RESUMEN: el efecto de la temperatura sobre K

La constante de equilibrio tiene un valor específico constante a una temperatura dada para una reacción dada.

Para una reacción endotérmica, K aumento al aumentar T.

Para una reacción exotérmica, K disminuye al aumentar T.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.5 Principio de Le Chatelier

Considere una mezcla en equilibrio de nitrógeno, hidrógeno y amoniaco en la que la reacción es

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g) \qquad \Delta H° = -92.2\ kJ$$

Para cada uno de los cambios siguientes, diga si el valor de K aumenta o disminuye, y diga si hay más o menos NH_3 presente en el nuevo equilibrio que se establece después del cambio.

(a) Se añade más H_2 (a una temperatura constante de 25 °C).
(b) Se eleva la temperatura.
(c) Se duplica el volumen del recipiente (a temperatura constante).

Respuesta (a) K no cambia; hay más NH_3 presente. (b) K disminuye; hay menos NH_3 presente. (c) K no cambia; hay menos NH_3 presente.

Explicación

(a) Puesto que la temperatura no cambia, el valor de K no cambia. La adición de un reactivo a la mezcla en equilibrio desplazará el equilibrio hacia el producto, y se formará más NH_3. Esto puede verse de otro modo considerando la expresión de la constante de equilibrio:

$$K = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 3.5 \times 10^8 \qquad \text{(a 25 °C)}$$

Cuando se añade más H_2, el denominador aumenta. Como K es constante, el valor del numerador también debe aumentar. Esto puede suceder si parte del H_2 añadido reacciona con N_2 para formar más NH_3.

(b) La reacción es exotérmica. Un aumento en la temperatura desplaza el equilibrio en la dirección endotérmica, es decir, hacia la izquierda (hacia los reactivos.) Esto hace que baje la concentración de NH_3, que aumenten las concentraciones de H_2 y N_2, y que baje el valor de K.

(c) Como la temperatura es constante, el valor de K debe ser constante. Duplicar el volumen deberá desplazar la reacción hacia un mayor número de moles de gases, o sea, hacia la izquierda. Duplicar el volumen normalmente reduciría la presión a la mitad, pero el desplazamiento del equilibrio compensa en parte esto y el equilibrio final estará a una presión un poco mayor que la mitad de la presión del equilibrio inicial.

Práctica de resolución de problemas 13.5

Considere el equilibrio entre N_2O_4 y NO_2 en un sistema cerrado.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

Dibuje diagramas de Lewis para las moléculas que intervienen en este equilibrio. Con base en los enlaces, prediga si la reacción es exotérmica o endotérmica, y con ello si la concentración de N_2O_4 es mayor en un sistema en equilibrio a 25 °C o a 100 °C. Verifique su predicción examinando la figura 13.3.

13.7 CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS Y CONSTANTES DE EQUILIBRIO

El cambio en la energía libre de Gibbs cuando una reacción ocurre en condiciones estándar indica si un sistema de reacción favorece a los productos ($\Delta G°$ negativo) o a los reactivos ($\Delta G°$ positivo). La constante de equilibrio proporciona información similar: un sistema favorece a los productos cuando $K > 1$, y a los reactivos, cuando $K < 1$. Esto sugiere una relación entre $\Delta G°$ y la constante de equilibrio, y es:

$$\Delta G° = -RT \ln K_{td}$$

La R de esta ecuación es la misma constante que apareció en la ecuación de Arrhenius (← pág. 530).

En esta ecuación ya conocemos a $\Delta G°$ y T, y R es una constante cuyo valor es de 8.314 J/K-mol. K_{td} es la **constante de equilibrio termodinámica,** y su valor depende del estado estándar escogido para las sustancias que intervienen en una reacción. Por ejemplo, si la reacción ocurre en solución, K_{td} tiene la misma forma que las constantes de equilibrio que ya hemos visto. Las concentraciones se expresan en moles por litro porque en el estado estándar cada sustancia tiene una concentración de 1 mol/L. En los gases, cuyo estado estándar implica una presión de 1 bar, K_{td} relaciona las presiones de los diversos gases, no sus concentraciones. Los valores de K de la tabla 13.1 son para

cocientes de concentraciones, así que, para muchas de las reacciones en fase gaseosa, difieren de los valores de K_{td} relacionados con $\Delta G°$ por la ecuación anterior.

La ley de los gases ideales, $PV = nRT$, seguramente formó parte de un curso de química previo tomado por el lector. Si no, se trata en el capítulo 14.

Ejercicio 13.11 Constante de equilibrio en términos de presión

La concentración de una solución, sea en la fase líquida o la gaseosa, se define como moles de soluto entre volumen de solución, $c = n/V$.

(a) Use esta definición, la ley de los gases ideales y un poco de álgebra para demostrar que $c = P/RT$ para un soluto en una solución en fase gaseosa.

(b) Considere la constante de equilibrio para el equilibrio N_2O_4/NO_2,

$$K = \frac{[N_2O_4]}{[NO_2]^2} = \frac{c_{N_2O_4}}{(c_{NO_2})^2}$$

Use la relación entre concentración y presión que acaba de deducir para expresar esta constante en términos de presiones en vez de concentraciones. ¿Qué valor tendría **K** a 25 °C si se expresara en términos de presiones?

K_{td}	$\Delta G°$ $(-RT \ln K_{td})$	¿Favorece los productos?
< 1	positivo	no
> 1	negativo	sí
= 1	0	ninguno

Sea cual sea el estado estándar escogido, la ecuación indica que el cambio de energía libre de Gibbs de una reacción es el negativo de una constante multiplicado por la temperatura y el logaritmo natural de la constante de equilibrio. Si K_{td} es mayor que 1, ln K_{td} será positivo y $\Delta G°$ será negativo a causa del signo menos. Ambas cosas —un $\Delta G°$ negativo y $K > 1$— indican que la reacción favorece a los productos en condiciones de estado estándar. Recíprocamente, si $K_{td} < 1$, ln K_{td} es negativo y $\Delta G°$ debe ser positivo, lo que indica un sistema que favorece a los productos.

$\Delta G°$ es la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos en sus estados estándar y la de los reactivos en sus estados estándar. Para la ionización del ácido fórmico en agua,

$$\underset{1\ \text{mol/L}}{HCOOH(ac)} \rightleftharpoons \underset{1\ \text{mol/L}}{HCOO^-(ac)} + \underset{1\ \text{mol/L}}{H^+(ac)} \qquad \Delta G° = 21.4\ \text{kJ}$$

el cambio de energía libre de 21.4 kJ es para la conversión de 1 mol de HCOOH(ac) con una concentración de 1 mol/L en 1 mol de $HCOO^-$(ac) y 1 mol de H^+(ac), ambos en una concentración de 1 mol/L. Puesto que $\Delta G°$ es positiva, predecimos que el proceso favorece a los reactivos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 13.6 Energía libre de Gibbs y constante de equilibrio

En el párrafo anterior vimos que $\Delta G° = 21.4$ kJ a 25 °C para la reacción

$$HCOOH(ac) \rightleftharpoons HCOO^-(ac) + H^+(ac)$$

Utilice esta información para calcular la constante de equilibrio para la ionización del ácido fórmico en solución acuosa a 25 °C.

Respuesta $K = 1.8 \times 10^{-4}$

Explicación La relación entre la energía libre de Gibbs y K es

$$\Delta G° = -RT \ln K_{td}$$

Para obtener K a partir de $\Delta G°$, primero dividimos toda la ecuación entre $-RT$:

$$-\Delta G°/RT = \ln K_{td}$$

Luego aprovechamos las propiedades de los logaritmos (que se explican en el apéndice B.3). Puesto que ln representa un logaritmo base *e*, podemos eliminar la función logaritmo usando cada miembro de la ecuación como exponente de *e*.

$$e^{-\Delta G°/RT} = K_{td}$$

Ahora podemos sustituir los valores conocidos en la ecuación:

$$K_{td} = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(21.4\ kJ/mol) \times (1000\ J/kJ)/(8.314\ J/K\cdot mol)\cdot(298K)} = 1.77 \times 10^{-4}$$

Así, el valor positivo de $\Delta G°$ da un valor de K_{td} menor que 1 e indica un sistema que favorece a los reactivos.

Práctica de resolución de problemas 13.6

Para cada una de las reacciones siguientes, calcule K_{td} a 298 K a partir del cambio de energía libre estándar. Si es necesario, obtenga datos del apéndice J para calcular $\Delta G°$. Compare sus resultados con los valores de K de la tabla 13.1. Si hay discrepancias, explíquelas.

(a) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$

(b) $H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H^+(ac)$

(c) $2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$

Considere ahora el mismo sistema de ácido fórmico. Suponga que inicialmente cada especie de la ecuación está en la concentración de estado estándar de 1 mol/L. ¿En qué dirección reaccionará el sistema para llegar al equilibrio? ¿Qué tanto avanzará la reacción antes de llegar al equilibrio?

Puesto que $K = 1.8 \times 10^{-4}$, un valor mucho menor que 1, habrá concentraciones bajas de productos y una concentración alta del producto en el equilibrio.

	$HCOOH(ac) \rightleftharpoons$	$HCOO^-(ac)$	+	$H^+(ac)$
Concentración inicial (mol/L)	1	1		1
Concentración de equilibrio (mol/L)	>1	<1		<1

Para lograr estas concentraciones, debe ocurrir la reacción inversa. Esto es lo que esperaríamos de un sistema que favorece a los reactivos: los productos se convierten en reactivos si todas las especies están presentes en concentraciones de estado estándar. Tanto la *magnitud* de $\Delta G°$ como la *magnitud* de K indican cuantitativamente *qué tanto cambiarán las concentraciones* respecto a los valores de estado estándar antes de alcanzarse el equilibrio.

Para una reacción cuya constante de equilibrio es mayor que 1, $\Delta G°$ es negativo. Partiendo de concentraciones de estado estándar, la reacción procederá de izquierda a derecha para formar productos. La magnitud de $\Delta G°$ —qué tan negativo es— indica qué tanto hacia la derecha procederá la reacción para llegar al estado de equilibrio.

Recuerde también que $\Delta G°$ puede calcularse por la ecuación de Gibbs:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$$

Si conocemos o podemos estimar los cambios de entalpía y entropía de una reacción, podremos calcular o estimar el cambio de energía libre de Gibbs y por tanto la constante de equilibrio. Y, dado que $\Delta H°$ y $\Delta S°$ tienen valores casi constantes en un intervalo amplio de temperaturas, podemos estimar constantes de equilibrio a diversas temperaturas, no sólo a 25 °C.

Ejemplo de resolución de problemas 13.7 **Estimación de K a diferentes temperaturas**

Use datos del apéndice J para obtener valores de $\Delta H°$ y $\Delta S°$ para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$

Con esos datos, estime el valor de $\Delta G°$ y luego el valor de K a cada una de estas temperaturas:

(a) 298 K (b) 1000. K (c) 2300. K

Respuesta (a) $\Delta G° = 173.12$ kJ; $K = 4.51 \times 10^{-31}$ (b) $\Delta G° = 155.73$ kJ; $K = 7.33 \times 10^{-9}$ (c) $\Delta G° = 123.53$ kJ; $K = 1.565 \times 10^{-3}$

Explicación En cada temperatura, use la ecuación de Gibbs para calcular $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$. Luego calcule K_{td} como se hizo en el ejemplo de resolución de problemas 13.6. Hacemos aquí la parte (c) para ilustrar los cálculos:

$$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = (180{,}500\ \text{J}) - (2300.\ \text{K}) \times (24.772\ \text{J/K}) = 123{,}530\ \text{J}$$
$$= 123.53\ \text{kJ}$$

$$K = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(123{,}530\ \text{J})/(8.314\ \text{J/K}) \times (2300.\ \text{K})} = 1.565 \times 10^{-3}$$

Práctica de resolución de problemas 13.7

Para la reacción de la síntesis de amoniaco,

$$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

estime la constante de equilibrio a cada una de las siguientes temperaturas:

(a) 298 K (b) 450 K (c) 800 K

Ejercicio 13.12 ¿Favorece a los reactivos o a los productos?

Si un sistema pertenece a la segunda o tercera categoría de la tabla 7.3 (← *pág. 283*), habrá una temperatura en la que pase de favorecer a los reactivos a favorecer a los productos. Para cada una de las reacciones que siguen, describa cómo estimaría esa temperatura. Obtenga datos del apéndice J y calcule esa temperatura para cada reacción.

(a) $CO(g) + 2\ H_2(g) \rightleftharpoons CH_3OH(\ell)$
(b) $2\ Fe_2O_3(s) + 3\ C(\text{grafito}) \rightleftharpoons 4\ Fe(s) + 3\ CO_2(g)$
(c) $2\ H_2O(g) \rightleftharpoons 2\ H_2(g) + O_2(g)$
(d) $N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$

13.8 CONTROL DE REACCIONES QUÍMICAS: EL PROCESO HABER-BOSCH

Podemos resumir lo aprendido en las secciones anteriores al decir que *una reacción que favorece a los productos tiene una constante de equilibrio mayor que 1.* Además, *las reacciones exotérmicas que producen un aumento en la entropía favorecen a los*

productos. Para una reacción a temperatura ambiente o más baja, el cambio de entalpía es más importante que el de entropía, y por ello *las reacciones que favorecen a los productos a bajas temperaturas suelen ser exotérmicas*. Muy arriba de la temperatura ambiente el cambio de entropía de una reacción desempeña un papel más importante, así que *las reacciones que favorecen a los productos a altas temperaturas suelen ser aquellas en las que la entropía aumenta*.

Con estas reglas termodinámicas generales a menudo podemos predecir si una reacción puede o no dar productos. Pero también es importante que éstos se obtengan con una rapidez razonable. He aquí algunas generalizaciones importantes acerca de la velocidad de las reacciones.

1. Las reacciones en fase gaseosa o en solución en las que las moléculas de un reactivo se mezclan totalmente con las de otro ocurren con mayor velocidad que las reacciones entre líquidos o sólidos puros que no se disuelven unos en otros (← ***pág. 512***).
2. Las reacciones ocurren con mayor velocidad a altas temperaturas que a bajas temperaturas (← ***pág. 528***).
3. Las reacciones son más rápidas cuando las concentraciones de los reactivos son altas, que cuando son bajas (← ***pág. 516***). Las reacciones entre gases, por ejemplo, ocurren con mayor velocidad a presiones más altas. Ésta es una razón por la que la mezcla de aire y vapor de gasolina se comprime en el cilindro de un motor de automóvil antes de encenderse.
4. Las reacciones entre un sólido y alguna sustancia disuelta, suelen ser mucho más rápidas cuando las partículas del sólido son lo más pequeñas posible (← ***pág. 513***). Es por esto que la hulla se pulveriza antes de quemarse para generar electricidad.
5. Las reacciones son más rápidas en presencia de un catalizador. A menudo el catalizador correcto es la diferencia entre el éxito y el fracaso en la química industrial (← ***pág. 547***). El interés actual en la biotecnología se debe en gran medida al hecho de que las enzimas naturales se cuentan entre los catalizadores más eficaces conocidos (← ***pág. 539***).

Uno de los mejores ejemplos de la aplicación de los principios de la reactividad química es la reacción que ahora usamos para sintetizar amoniaco a partir de sus elementos. Aunque la Tierra está cubierta por una atmósfera que tiene casi un 80% de N_2 gaseoso, las plantas en general no pueden aprovecharlo si no ha sido fijado antes, es decir, convertido en formas biológicamente útiles. Aunque organismos como las algas verde-azules y algunos cultivos como la alfalfa y la soya son capaces de fijar el nitrógeno elemental de la atmósfera, la mayor parte de de las plantas carecen de esa capacidad. El nitrógeno debe provenir de una fuente externa. Esto es importante sobre todo para variedades recién desarrolladas de trigo, maíz y arroz que han mejorado considerablemente la producción de alimentos, sobre todo en países en vías de desarrollo. Ya mencionamos que a principios del siglo XX se usó la combinación directa de nitrógeno y oxígeno para producir fertilizante, pero este proceso no era muy eficiente (← ***pág. 592***).

Una forma mucho mejor de producir amoniaco fue ideada por el químico alemán Fritz Haber y el ingeniero Carl Bosch, quienes escogieron la *síntesis directa de amoniaco a partir de sus elementos* como base para un proceso industrial.

$$N_2(g) + 3\,H_2(g) \rightleftharpoons 2\,NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -92.2\text{ kJ}$$

A primera vista esta reacción podría parecer una mala elección. El hidrógeno sólo se encuentra en la Naturaleza combinado, por ejemplo en agua o hidrocarburos, lo que hace necesario destruir primero algunos compuestos hidrogenados gastando una cantidad considerable de energía libre. Como el lector descubrió en la práctica de resolución de problemas 13.7, la reacción de síntesis del amoniaco favorece cada vez menos a los productos al aumentar la temperatura. Sin embargo, se requieren altas temperaturas para que el amoniaco se produzca con la velocidad conveniente para

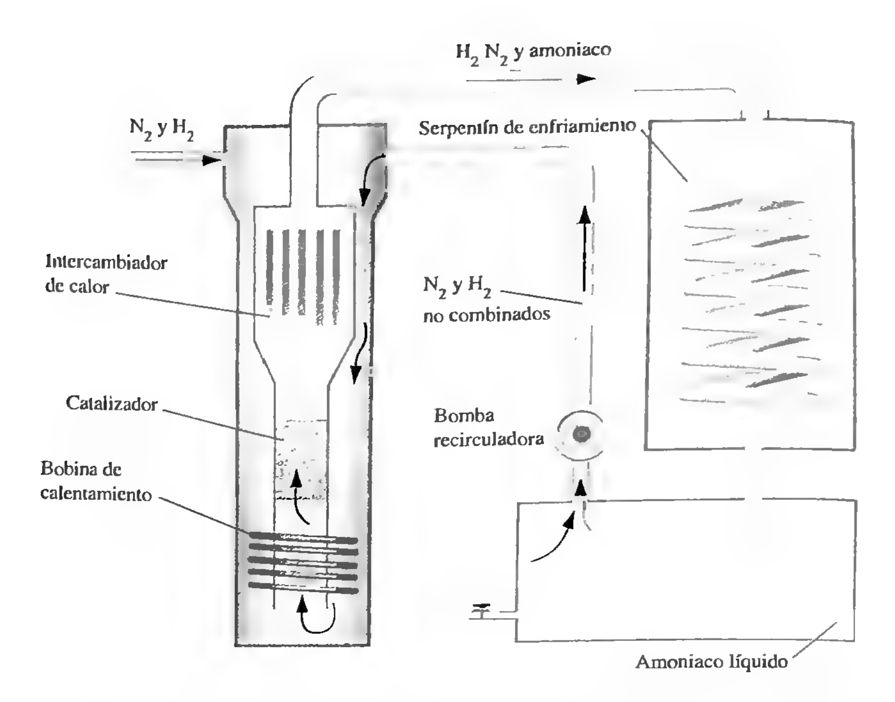


Figura 13.7 Proceso Haber-Bosch para la síntesis de amoniaco (esquema). El nitrógeno y el hidrógeno entran en el reactor por arriba, se calientan y pasan por un catalizador. La mezcla resultante de nitrógeno, hidrógeno y amoniaco pasa después por un serpentín de enfriamiento que condensa el amoniaco a la forma líquida. El nitrógeno e hidrógeno que no se combinaron se reciclan a la cámara catalítica.

que el proceso sea eficiente. No obstante, el **proceso Haber-Bosch** (Figura 13.7) se ha desarrollado tan bien que el amoniaco resulta muy barato (cerca de 150 dólares la tonelada). Por esta razón se usa ampliamente como fertilizante y a menudo se encuentra entre los cinco compuestos con mayor producción en Estados Unidos. En 1995 se produjeron unos 35,600 millones de libras de amoniaco por medio del proceso Haber-Bosch.

Tanto la termodinámica como la cinética de la síntesis directa del amoniaco se han estudiado cuidadosamente y la industria ha afinado el proceso a fin de obtener el rendimiento máximo del producto en un tiempo razonable y a un costo razonable tanto en dinero como en energía libre.

- La reacción es muy exotérmica y hay una disminución en la entropía del sistema cuando ocurre. Por ello, se predice que favorece a los productos a bajas temperaturas, pero favorece a los reactivos a altas temperaturas. (Esto lo verificó en la práctica de resolución de problemas 13.7 y lo predice el principio de Le Chatelier para un proceso exotérmico.)
- La reacción es muy lenta a temperatura ambiente, por lo que debe elevarse la temperatura para aumentar la velocidad. Aunque ésta aumenta con la temperatura, la constante de equilibrio declina. Así, cuanto más rápida es la reacción, más bajo es el rendimiento.
- Para aumentar la concentración de equilibrio de NH_3, la reacción se efectúa a alta presión. Esto no altera el valor de K, pero el aumento en la presión puede compensarse convirtiendo N_2 y H_2 en NH_3; 2 mol de $NH_3(g)$ ejercen

Retrato de un científico • *Fritz Haber (1868–1934)*

En 1898 William Ramsay, descubridor de los gases raros, señaló que el abasto de nitrógeno fijado era limitado, y predijo que ocurriría un desastre mundial debido a una "escasez de nitrógeno fijado" para mediados del siglo XX. Tal escasez impediría que la producción de alimentos se mantuviera a la par con la población, lo que causaría serias hambrunas. Que esto no haya ocurrido se debe en gran medida a la labor de Fritz Haber. Los estudios de Haber sobre la reacción de síntesis del amoniaco a principios del siglo XX, revelaron que debía ser posible su síntesis directa. Sin embargo, no fue sino hasta 1914 que Carl Bosch resolvió los problemas de ingeniería, y la producción de amoniaco se inició casi cuando estallaba la Primera Guerra Mundial. El amoniaco es la materia prima para producir ácido nítrico, un material crucial para la fabricación de los explosivos TNT y nitroglicerina. Por ello, se cree que el amoniaco fue el primer compuesto sintético que se usó en gran escala para fines bélicos.

El contrato de Haber con el fabricante de amoniaco estipulaba que él recibiría un pfennig alemán por kilogramo producido, y pronto se volvió no sólo famoso sino rico. Desafortunadamente, se unió al Servicio Alemán de Guerra Química a principios de la Primera Guerra Mundial y se convirtió en su director en 1916. La misión primordial del Servicio era crear gases de guerra, y en 1915 supervisó el primer uso del Cl_2 en la batalla de Ypres. Esto fue una tragedia no sólo de la guerra moderna, sino en lo personal para Haber. Su esposa le suplicó que abandonase sus trabajos en esa área, y como se negó ella se suicidó. En 1918 Haber recibió el premio Nobel por la síntesis del amoniaco, pero la decisión fue criticada por el papel que desempeñó Haber en la guerra química.

Después de la Primera Guerra Mundial, Haber produjo algunos de sus mejores trabajos, y continuó su estudio de la termodinámica. Sin embargo, a causa de sus raíces judías, Haber se vio obligado a salir de la Alemania Nazi en 1933. Trabajó un tiempo en Inglaterra y murió en Suiza en 1934.

Fritz Haber. *(University of Cincinnati)*

menos presión que un total de 4 mol de reactivos gaseosos $[N_2(g) + 3\ H_2(g)]$ en un recipiente del mismo tamaño.

- El amoniaco se licua continuamente y se retira del reactor, lo que reduce la concentración del producto de la reacción y desplaza el equilibrio hacia la derecha.
- Puesto que la temperatura no puede elevarse demasiado en un intento por incrementar la velocidad, este incremento puede lograrse con un catalizador. Un catalizador eficaz para el proceso Haber-Bosch es Fe_3O_4 mezclado con KOH, SiO_2 y Al_2O_3. Puesto que el catalizador no es eficaz por debajo de 400 °C, la temperatura óptima, considerando todos los factores que regulan la reacción, es de unos 450 °C.

Predecir la reactividad química es parte del reto, la aventura y el arte de la química. Muchos químicos disfrutan al tratar de producir nuevos materiales, y esto casi siempre significa tomar la decisión de generarlos con reacciones que creemos favorecerán a los productos y que tendrán una velocidad razonable. Tales predicciones se basan en las ideas que bosquejamos en este capítulo.

Problema sinóptico

El 6 de enero de 1997 la Chrysler Corporation informó que había desarrollado una nueva forma de extraer hidrógeno de la gasolina y de otros combustibles fósiles líquidos, y que este descubrimiento prometía un transporte en automóvil mucho más efi-

ciente con menos contaminación ambiental (*Capital Times*, Madison, Wisconsin, 6 de enero de 1997). El hidrógeno extraído se combinaría con oxígeno en celdas de combustible (Sección 18.8) como las que actualmente se usan en las naves espaciales para generar electricidad, la cual, a su vez, impulsaría motores eléctricos, primordialmente para mover vehículos pero también para acondicionar el aire y otras funciones que esperan tener quienes compran un automóvil. Dado que los motores eléctricos son mucho más eficientes que los motores automotrices actuales, un automóvil así podría recorrer 80 millas con un galón de combustible. Para el año 2005, Chrysler espera tener en operación un automóvil de ese tipo. Al contestar las preguntas que siguen, usted puede explorar la aplicación de las ideas de equilibrio, energía libre de Gibbs y control de reacciones químicas al movimiento de los automóviles.

1. El hidrógeno extraído de hidrocarburos debe estar libre de hollín (carbono sólido) y monóxido de carbono, que interferirían con el funcionamiento de una celda de combustible. Considere posibles reacciones para obtener hidrógeno de un hidrocarburo como octano (C_8H_{18}). Escriba una ecuación para una reacción que no crea que sea adecuada y una para la que sí crea es adecuada. Explique su decisión en cada caso.
2. Calcule el cambio de energía libre de Gibbs para cada una de las dos reacciones que escribió en la parte 1. ¿Alguna de ellas se debe descartar porque no favorece a los productos? Si no, continúe. Si alguna de las reacciones no favorece a los productos, piense si las condiciones podrían alterarse para hacer que los favorezca.
3. La reacción por la que se obtiene el hidrógeno con el que se sintetiza el amoniaco (proceso Haber-Bosch, (⇐ *pág. 597*) incluye el tratamiento del metano (proveniente del gas natural) con vapor de agua. El primer paso del proceso es

$$CH_4(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + 3\ H_2(g)$$

(a) Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción.
(b) Use datos del apéndice J para calcular el cambio de energía libre de Gibbs para esta reacción. ¿La reacción favorece a los productos?
(c) Use datos del apéndice J para calcular el cambio de entalpía para esta reacción. Con base en la ecuación misma, prediga el signo del cambio de entropía para esta reacción. ¿La reacción favorece a los productos a altas temperaturas pero no a temperaturas más bajas, o es al revés? Explique.

4. Para quitar el monóxido de carbono del hidrógeno destinado al proceso Haber-Bosch se usa esta reacción:

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

(a) Calcule el cambio de energía libre de Gibbs para esta reacción. ¿Favorece a los productos a 25 °C?
(b) A partir del cambio de energía libre de Gibbs, calcule la constante de equilibrio termodinámica a 25 °C.
(c) Para esta reacción la constante de equilibrio termodinámica tiene el mismo valor que la constante de equilibrio en términos de concentraciones. Suponga que 0.1 mol de CO y 0.1 mol de H_2O se introducen en un matraz vacío de 10.0 L. Use la constante de equilibrio que calculó para determinar la concentración de $H_2(g)$ en el matraz una vez alcanzado el equilibrio.

5. Si estuviera encargado de diseñar un sistema para generar hidrógeno gaseoso que se usará en el proceso Haber-Bosch, ¿cómo podría obtener hidrógeno puro? Su-

ponga que el proceso se basa en las dos reacciones dadas en las partes 3 y 4. Sugiera un reactivo químico que reaccione con $CO_2(g)$ y así lo elimine del hidrógeno generado como producto en cada una de las dos reacciones. ¿Funcionaría este mismo reactivo si se quisiera eliminar $SO_2(g)$?

6. Para obtener H_2 (g) con máxima pureza y el rendimiento máximo del proceso generador de hidrógeno, ¿cómo ajustaría las concentraciones de los reactivos y productos? ¿Qué concentraciones de reactivos aumentaría o reduciría? ¿Cómo ajustaría las concentraciones de los productos?
7. En el sistema de celda de combustible de Chrysler para un automóvil eléctrico, el hidrocarburo combustible se vaporiza y se oxida parcialmente en una cantidad limitada de aire. En un segundo paso los productos de la primera reacción se tratan con vapor de agua sobre óxido de cobre y óxido de cinc como catalizadores. En un paso de purificación final se introduce más aire y un catalizador de platino ayuda a convertir monóxido de carbono en dióxido de carbono. Escriba una ecuación química balanceada para cada uno de estos tres pasos. Suponga que el hidrocarburo es octano.
8. Explique por qué es ventajoso generar hidrógeno a partir de hidrocarburos en el automóvil mismo en lugar de almacenar hidrógeno en un tanque. Piense en todas las desventajas que podría implicar almacenar hidrógeno en un automóvil. ¿Qué ventajas tiene combinar hidrógeno con oxígeno en una celda de combustible en lugar de quemar un hidrocarburo en un motor de combustión interna?

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- reconocer un sistema en equilibrio y describir las propiedades de los sistemas en equilibrio (Sección 13.1).
- describir la naturaleza dinámica del equilibrio y los cambios en las concentraciones de los reactivos y productos que ocurren cuando un sistema se acerca al equilibrio (Secciones 13.1 y 13.2).
- escribir expresiones de constante de equilibrio, dadas ecuaciones químicas balanceadas (Sección 13.2).
- obtener expresiones de constante de equilibrio para reacciones relacionadas a partir de la expresión para una reacción conocida (Sección 13.2).
- calcular un valor de K para un sistema en equilibrio dada información acerca de las concentraciones iniciales y las concentraciones en equilibrio (Sección 13.3).
- hacer predicciones cualitativas acerca del alcance de la reacción con base en valores de la constante de equilibrio; es decir, poder predecir si una reacción favorece a los productos o a los reactivos con base en la magnitud de la constante (Sección 13.4).
- calcular concentraciones de reactivos y productos en un sistema en equilibrio si se conocen K y las concentraciones iniciales (Sección 13.5).
- usar el principio de Le Chatelier para mostrar cómo cambios en concentraciones, presión o volumen, y temperatura desplazan equilibrios químicos (Sección 13.6).
- enumerar los factores que afectan la reactividad química y aplicarlos a la predicción de condiciones óptimas para generar productos (Sección 13.8).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

concentraciones de equilibrio *(13.3)*
constante de equilibrio *(13.2)*
constante de equilibrio termodinámica *(13.7)*
desplazamiento de un equilibrio *(13.6)*
equilibrio dinámico *(13.1)*
equilibrio químico *(13.1)*
expresión de constante de equilibrio *(13.2)*
hidrofílicas *(13.1)*
hidrofóbicas *(13.1)*
principio de LeChatelier *(13.6)*
proceso Haber-Bosch *(13.8)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

Los problemas de desafío Conceptual PC-13.A, CP-13.B, PC-13.D, PC-13.E y PC-13.F se relacionan con información de este párrafo. En la sección 13.1, "El estado de equilibrio" (← **pág. 567**), leímos que los iones de hierro(III) en medio acuoso, Fe^{3+}(ac), son casi incoloros. Si su concentración es 0.001 M o menor, una persona no puede detectar su color. Los iones tiocianato, SCN^-(ac), también son incoloros, pero los iones monotiocianatohierro(III). $Fe(SCN)^{2+}$(ac) se pueden detectar en concentraciones muy bajas a causa de su color. Estos iones son de color ámbar pálido en soluciones muy diluidas, pero a medida que aumenta su concentración el color se intensifica hasta ser rojo sangre en soluciones concentradas. Suponga que preparó una solución patrón (stock) mezclando volúmenes iguales de soluciones 1.0×10^{-3} M de nitrato de hierro(III) y de tiocianato de potasio. La reacción de equilibrio es

$$\underset{\text{incoloro}}{Fe^{3+}(ac)} + \underset{\text{incoloro}}{SCN^-(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{ámbar}}{Fe(SCN)^{2+}(ac)}$$

PC-13.A. Describa cómo usaría muestras de 5 mL de la solución patrón (stock) y soluciones adicionales de Fe^{3+}(ac) 0.01 M y SCN^-(ac) 0.01 M para demostrar en forma experimental que la reacción entre Fe^{3+}(ac) y SCN^-(ac) no es total sino que llega a un estado de equilibrio en el que están presentes cantidades apreciables de reactivos y producto. (Consúltese el primer párrafo para obtener información adicional.)

PC-13.B. Suponga que una persona añadió una gota de Fe^{3+}(ac) 0.01 M a una muestra de 5 mL de la solución patrón (stock), seguida de 10 gotas de SCN^-(ac) 0.01 M. Esta persona trató una segunda muestra de 5 mL de la solución patrón (stock) añadiendo primero diez gotas de SCN^-(ac) 0.01 M y luego una gota de Fe^{3+}(ac). Compare la intensidad de color que tendrían estas dos soluciones, en las que se agregaron las mismas cantidades de las mismas soluciones en el orden inverso. (Remítase al primer párrafo para obtener información adicional.)

PC-13.C. En la sección 13.4 (← **pág. 579**) se examinó la reacción de equilibrio entre dioxígeno y trioxígeno (ozono). ¿En qué volumen mínimo de aire (21% de dioxígeno por volumen) a 1.00 atm y 25 °C predeciría usted que habría al menos una molécula de trioxígeno si la única fuente de O_3 fuera su formación a partir de O_2 y si el sistema atmosférico estuviera en equilibrio?

$$3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g) \qquad K = 6.3 \times 10^{-58} \quad (\text{a } 25\ °C)$$

(El volumen de 1 mol de aire a 1 atm y 25 °C es de 24.45 L.)

PC-13.D. Prediga qué sucedería si añade un pequeño cristal de acetato de sodio a una muestra de 5 mL de la solución patrón (stock) (que se describe en el primer párrafo) para formar algo de ion acetatohierro(III), un complejo de coordinación.

PC-13.E. Prediga lo que sucedería si comienza a agregar una solución de Fe^{3+}(ac) 0.01 M gota por gota a una muestra de 5 mL de la solución patrón (descrita en el primer párrafo) hasta que el volumen total es de 10 mL. (Una solución 0.01 M de iones Fe^{3+} es amarillo pálido.) Prediga lo que sucederá si efectúa el mismo experimento añadiendo SCN^-(ac) 0.01 M a la solución stock. Prediga lo que sucederá si mezcla Fe^{3+}(ac) 0.01 M con SCN^-(ac) 0.01 M. Explique por qué los resultados de estos tres experimentos serían similares o distintos.

PC-13.F. Prediga qué sucederá si coloca una muestra de 5 mL de la solución patrón (descrita en el primer párrafo) en un baño de agua caliente. Prediga qué sucederá si se coloca en un baño de hielo.

Preguntas de repaso

1. Defina los términos equilibrio químico y equilibrio dinámico.
2. Si un equilibrio favorece a los productos, ¿su constante de equilibrio es grande o pequeña respecto a 1? Explique.
3. Mencione tres características que tendría que verificar para determinar que un sistema químico está en equilibrio.
4. Suponga que calentó una mezcla de *cis*- y *trans*-2-penteno a 600 K, y después de una hora determina que la composición es 40% *cis*. Después de 4 h se observa que la composición es 42% *cis*, y después de 8 h, 42% *cis*. Luego calienta la mezcla a 800 K y observa que la composición cambia a 45% *cis*. Cuando la mezcla se enfría a 600 K y se deja reposar 8 h, la composición es 42% *cis*. ¿Este sistema está en equilibrio a 600 K? ¿O se necesitarían más experimentos para poder concluir que está en equilibrio? Si así es, ¿qué experimentos realizaría?
5. La descomposición del dicromato de amonio, $NH_4Cr_2O_7$(s) produce nitrógeno gaseoso, vapor de agua y óxido de cromo(III) sólido. La reacción es endotérmica. En un recipiente cerrado este proceso alcanza un estado de equilibrio. Escriba

una ecuación balanceada para la reacción de equilibrio. ¿Cómo afecta al equilibrio (a) la adición de más dicromato de amonio al sistema en equilibrio, (b) la adición de más vapor de agua y (c) la adición de más óxido de cromo(III)?

6. Para la reacción de equilibrio de la pregunta 5, escriba la expresión de la constante de equilibrio. ¿Cómo cambiaría esta constante si se duplicara la presión total del sistema? ¿Cómo cambiaría si se aumentara la temperatura?

7. Indique si las afirmaciones siguientes son falsas o verdaderas. Si una afirmación es falsa, reescríbala de modo que sea verdadera.
(a) Para una reacción dada, la magnitud de la constante de equilibrio es independiente de la temperatura.
(b) Si hay un incremento en la energía libre de Gibbs cuando los reactivos en sus estados estándar se convierten en productos en sus estados estándar, la constante de equilibrio de la reacción es negativa.
(c) La constante de equilibrio para la reacción inversa es el recíproco de la constante de equilibrio para la reacción misma.
(d) Para la reacción

$$H_2O_2(\ell) \rightleftharpoons H_2O(\ell) + \frac{1}{2} O_2(g)$$

la constante de equilibrio tiene la mitad de la magnitud de la constante de equilibrio para la reacción

$$2\ H_2O_2(\ell) \rightleftharpoons 2\ H_2O(\ell) + O_2(g)$$

8. Piense en un experimento que podría realizar para demostrar que el equilibrio

$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

es un proceso dinámico en el que las reacciones hacia adelante y hacia atrás siguen ocurriendo después de alcanzado el equilibrio. Describa cómo llevaría a cabo tal experimento.

El estado de equilibrio

9. Suponga que deja caer un trozo grande de hielo en un termo bien aislado que tiene un poco de agua, y llega a un equilibrio después de derretirse parcialmente. ¿Qué temperatura tiene el sistema en equilibrio? ¿Es un equilibrio estático o dinámico? Explique.

10. La atmósfera consiste en aproximadamente 80% de N_2 y 20% de O_2, pero hay muchos óxidos de nitrógeno que son estables y pueden aislarse en el laboratorio. ¿La atmósfera está en equilibrio químico con respecto a la formación de óxidos de nitrógeno? Si no, ¿por qué no se forman? Si sí, ¿cómo es que dichos óxidos pueden prepararse en el laboratorio y guardarse durante periodos largos?

La constante de equilibrio

11. Considere la reacción de $N_2 + O_2$ para dar 2 NO y la reacción inversa de 2 NO para dar $N_2 + O_2$ que vimos en la sección 13.1. Dibuje curvas cualitativamente correctas de la concentración de reactivos y productos contra tiempo para estos dos procesos, mostrando el estado inicial y el estado final de equilibrio dinámico. Suponga una temperatura de 5000 K. No realice cálculos; sólo bosqueje las curvas.

12. Después de que 0.1 mol de *cis*-2-buteno puro alcanza el equilibrio con *trans*-2-buteno en un matraz cerrado de 5.0 L, se añade repentinamente 0.1 mol más de *cis*-2-buteno al matraz.
(a) ¿La nueva mezcla está en equilibrio? ¿Por qué sí o por qué no?
(b) En la nueva mezcla, ¿en qué sentido la velocidad es mayor, *cis* → *trans* o en sentido contrario? ¿O la velocidad es la misma en ambos sentidos?
(c) Después de añadirse el segundo 0.1 mol de *cis*-2-buteno y que el sistema llega al equilibrio, si la concentración de *trans*-2-buteno es de 0.01 mol/L, ¿qué concentración tiene el *cis*-2-buteno?

13. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción:
(a) $2\ H_2O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + O_2(g)$
(b) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$
(c) $SiO_2(s) + 3\ C(s) \rightleftharpoons SiC(s) + 2\ CO(g)$
(d) $H_2(g) + \frac{1}{8} S_8(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$

14. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada una de estas reacciones:
(a) $3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ O_3(g)$
(b) $SiH_4(g) + 2\ O_2(g) \rightleftharpoons SiO_2(s) + 2\ H_2O(g)$
(c) $MgO(s) + SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons MgSO_4(s)$
(d) $2\ PbS(s) + 3\ O_2(g) \rightleftharpoons 2\ PbO(s) + 2\ SO_2(g)$

15. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción:
(a) $TlCl_3(s) \rightleftharpoons TlCl(s) + Cl_2(g)$
(b) $CuCl_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 4\ Cl^-(ac)$
(c) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
(d) $4\ H_3O^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) + MnO_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 6\ H_2O(\ell) + Cl_2(ac)$

16. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para cada reacción:
(a) La oxidación de amoniaco con ClF_3 en un motor de cohete.

$$NH_3(g) + ClF_3(g) \rightleftharpoons 3\ HF(g) + \frac{1}{2} N_2(g) + \frac{1}{2} Cl_2(g)$$

(b) La oxidación y reducción simultáneas de un ion clorito.

$$3\ ClO_2^-(ac) \rightleftharpoons 2\ ClO_3^-(ac) + Cl^-(ac)$$

(c) $IO_3^-(ac) + 6\ OH^-(ac) + Cl_2(g) \rightleftharpoons IO_6^{5-}(ac) + 2Cl^-(ac) + 3\ H_2O(\ell)$

17. En la sección 13.2 se da la constante de equilibrio para la reacción

$$\frac{1}{8} S_8(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$$

como 4.2×10^{52}. Si esta reacción favorece tanto a los productos, ¿cómo pueden existir grandes yacimientos de azufre amarillo en el entorno (como en Louisiana y Texas)?

18. Considere los dos equilibrios siguientes en los que interviene $SO_2(g)$ y sus constantes de equilibrio correspondientes.

$$SO_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad K_1$$

$$2\ SO_3(g) \rightleftharpoons 2\ SO_2(g) + O_2(g) \qquad K_2$$

¿Cuál de las siguientes expresiones relaciona correctamente K_1 con K_2?
(a) $K_2 = K_1^2$ (c) $K_2 = 1/K_1$ (e) $K_2 = 1/K_1^2$
(b) $K_2^2 = K_1$ (d) $K_2 = K_1$

19. La reacción de hidracina (N_2H_4) con trifluoruro de cloro (ClF_3) se llegó a usar en motores de cohete experimentales.

$$N_2H_4(g) + \frac{4}{3}\ ClF_3(g) \rightleftharpoons 4\ HF(g) + N_2(g) + \frac{2}{3}\ Cl_2(g)$$

¿Qué relación hay entre la constante de equilibrio, K, para esta reacción y K' para la reacción escrita así?

$$3\ N_2H_4(g) + 4\ ClF_3(g) \rightleftharpoons 12\ HF(g) + 3\ N_2(g) + 2\ Cl_2(g)$$

(a) $K = K'$ (c) $K^3 = K'$ (e) $3K = K'$
(b) $K = 1/K'$ (d) $K = (K')^3$

20. El hidrógeno puede reaccionar con el azufre elemental para dar el maloliente y tóxico gas H_2S según la reacción

$$H_2(g) + \frac{1}{8}\ S_8(s) \rightleftharpoons H_2S(g)$$

Si la constante de equilibrio para esta reacción es 7.6×10^5 a 25 °C, determine el valor de la costante si la reacción se escribe así:

$$8\ H_2(g) + S_8(s) \rightleftharpoons 8\ H_2S(g)$$

21. A 450 °C, la constante de equilibrio de la síntesis Haber-Bosch de amoniaco es de 0.16 para la reacción escrita así:

$$3\ H_2(g) + N_2(g) \rightleftharpoons 2\ NH_3(g)$$

Calcule K para la misma reacción escrita así:

$$\frac{3}{2}\ H_2(g) + \frac{1}{2}\ N_2(g) \rightleftharpoons NH_3(g)$$

Determinación de constante de equilibrio

22. El isómero A está en equilibrio con el isómero B, como en la reacción

$$A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

Se realizan tres experimentos, cada uno a una temperatura distinta, y se miden las concentraciones de equilibrio. Para cada experimento, calcule la constante de equilibrio, K.
(a) [A] = 0.74 mol/L, [B] = 0.74 mol/L
(b) [A] = 2.0 mol/L, [B] = 2.0 mol/L
(c) [A] = 0.01 mol/L, [B] = 0.01 mol/L

23. Dos moléculas de A reaccionan para formar una de B, como en la reacción

$$2\ A(g) \rightleftharpoons B(g)$$

Se realizan tres experimentos, cada uno a una temperatura distinta, y se miden las concentraciones de equilibrio. Para cada experimento, calcule la constante de equilibrio, K.
(a) [A] = 0.74 mol/L, [B] = 0.74 mol/L
(b) [A] = 2.0 mol/L, [B] = 2.0 mol/L
(c) [A] = 0.01 mol/L, [B] = 0.01 mol/L
Comparando los resultados de los problemas 22 y 23, ¿qué puede concluir acerca de la afirmación: "Si las concentraciones de los reactivos y de los productos son iguales, la constante de equilibrio siempre es 1.0."?

24. Considere el siguiente equilibrio: $2\ A(ac) \rightleftharpoons B(ac)$. En el equilibrio, [A] = 0.056 M y [B] = 0.21 M. Calcule la constante de equilibrio para la reacción.

25. Se examinó la siguiente reacción a 250 °C:

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

En el equilibrio, $[PCl_5] = 4.2 \times 10^{-5}$ M, $[PCl_3] = 1.3 \times 10^{-2}$ M y $[Cl_2] = 3.9 \times 10^{-3}$ M. Calcule la constante de equilibrio para la reacción.

26. A alta temperatura, el hidrógeno y el dióxido de carbono reaccionan para dar agua y monóxido de carbono.

$$H_2(g) + CO_2(g) \rightleftharpoons H_2O(g) + CO(g)$$

Mediciones de laboratorio a 986 °C muestran que hay 0.11 mol de CO, 0.11 mol de vapor de agua, 0.087 mol de H_2 y 0.087 mol de CO_2 en el equilibrio en un recipiente de 1.0 L. Calcule la constante de equilibrio para la reacción a 986 °C.

27. El dióxido de carbono reacciona con carbono para dar monóxido de carbono según la ecuación

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO(g)$$

En el equilibrio a 700 °C, un matraz de 2.0 L contiene 0.10 mol de CO, 0.20 mol de CO_2 y 0.40 mol de C. Calcule la constante de equilibrio para esta reacción a la temperatura dada.

28. Suponga que coloca 0.010 mol de $N_2O_4(g)$ en un matraz de 2.0 L a 50 °C. Una vez que el sistema alcanza el equilibrio, $[N_2O_4] = 0.00090$ M. ¿Qué valor tiene K para esta reacción?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

29. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se descompone en NO y Cl_2 a altas temperaturas.

$$2\ NOCl(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Cl_2(g)$$

Suponga que coloca 2.00 mol de NOCl en un matraz de 1.00 L y eleva la temperatura a 462 °C. Una vez establecido el equilibrio, hay 0.66 mol de NO presentes. Calcule la constante de equilibrio para la reacción de descomposición con estos datos.

Significado de la constante de equilibrio

30. Con los datos de la tabla 13.1, prediga cuáles de las reacciones siguientes favorecen a los productos. Luego ordénelas de la que más favorece a los reactivos a la que más favorece a los productos.

$$2\ NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3\ H_2(g)$$
$$NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_2O(\ell)$$
$$2\ NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$
$$2\ NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$
$$HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

31. Las constantes de equilibrio para el proceso de disolución de sulfato de plata, nitrato de plata y sulfuro de plata en agua son 1.7×10^{-5}, 2.0×10^2 y 6×10^{-30}, respectivamente. Escriba las reacciones balanceadas y las expresiones de constante de equilibrio correspondientes para cada proceso. ¿Cuál compuesto es más soluble? ¿Cuál es menos soluble? Con base en esto, sugiera una forma de distinguir entre compuestos solubles e insolubles a partir de sus constantes de equilibrio de disolución.

Cálculo de concentraciones de equilibrio

32. El hidrocarburo C_4H_{10} puede existir en dos formas, butano y 2-metilpropano. El valor de K para la interconversión de las dos formas es de 2.5 a 25 °C.

$$CH_3{-}CH_2{-}CH_2{-}CH_3 \rightleftarrows H{-}\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}{-}CH_3$$

butano — 2-metilpropano

(a) Suponga que las concentraciones iniciales tanto de butano como de 2-metilpropano son 0.1 mol/L. Prepare una tabla de concentración inicial, cambio de concentración y concentración de equilibrio para esta reacción.
(b) Escriba la expresión de la constante de equilibrio en términos de x, el cambio en la concentración de butano, y despeje x.
(c) Si coloca 0.017 mol de butano en un matraz de 0.50 L a 25 °C, ¿qué concentraciones tendrán ambos isómeros en el equilibrio?

33. Una mezcla de butano y 2-metilpropano a 25 °C tiene [butano] = 0.025 mol/L y [2-metilpropano] = 0.035 mol/L. ¿Está en equilibrio esta mezcla? Si la concentración *de equilibrio* de butano es de 0.025 mol/L, ¿qué valor debe tener [2-metilpropano] en el equilibrio? (Véase la reacción en la pregunta 32.)

34. El ciclohexano, C_6H_{12}, un hidrocarburo, se puede isomerizar o convertir en metilciclopentano, un compuesto con la misma fórmula pero diferente estructura molecular

$$C_6H_{12}(g) \rightleftarrows C_5H_9CH_3(g)$$

ciclohexano — metilciclopentano

Se ha estimado que la constante de equilibrio es 0.12 a 25 °C. Si coloca 3.79 g de ciclohexano en un matraz de 2.80 L, ¿cuánto ciclohexano (en gramos) estará presente cuando se alcance el equilibrio?

35. A temperatura ambiente, la constante de equilibrio de la reacción

$$2\ NO(g) \rightleftarrows N_2(g) + O_2(g)$$

es 1.4×10^{30}.
(a) ¿Esta reacción favorece a los productos o a los reactivos?
(b) En la atmósfera a temperatura ambiente la concentración de N_2 es de 0.033 mol/L, y la de O_2 es aproximadamente el 25% de ese valor. Calcule la concentración de equilibrio de NO en la atmósfera que se produce por la reacción de N_2 y O_2.
(c) Reexamine su respuesta a la pregunta 10.

36. Escriba expresiones de constante de equilibrio, en términos de concentraciones de reactivos y productos, para estas reacciones:

$H_2O(\ell) \rightleftarrows H^+(ac) + OH^-(ac)$ — $K = 1.0 \times 10^{-14}$
$CH_3COOH(ac) \rightleftarrows CH_3COO^-(ac) + H^+(ac)$ — $K = 1.8 \times 10^{-5}$
$N_2(g) + 3\ H_2(g) \rightleftarrows 2\ NH_3(g)$ — $K = 3.5 \times 10^8$
$2\ O_3(g) \rightleftarrows 3\ O_2(g)$ — $K = 7 \times 10^{56}$
$2\ NO_2(g) \rightleftarrows N_2O_4(g)$ — $K = 1.7 \times 10^2$
$HCO_2^-(ac) + H^+(ac) \rightleftarrows HCO_2H(ac)$ — $K = 5.6 \times 10^3$
$Ag^+(ac) + I^-(ac) \rightleftarrows AgI(s)$ — $K = 6.7 \times 10^{15}$

Suponga que todos los gases y solutos tienen concentraciones iniciales de 1.0 mol/L. Luego, deje que el *primer* reactivo de cada ecuación cambie su concentración en una cantidad $-x$. Usando el método de tabla de concentraciones, escriba expresiones de constante de equilibrio en términos de la variable incógnita x para cada reacción. ¿Cuáles de estas expresiones dan ecuaciones cuadráticas que pueden resolverse usando la fórmula de ecuación cuadrática que vimos en el texto? ¿Cómo despejaría x en las demás?

37. El hidrógeno y el yodo gaseosos reaccionan según la ecuación

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftarrows 2\ HI(g) \qquad K = 76\ (a\ 600\ K)$$

Si 0.05 mol de HI se colocan en un matraz de 1.0 L a 600 K, ¿qué concentraciones tienen HI, I_2 y H_2 en el equilibrio?

38. Muchos elementos no metálicos comunes existen como moléculas diatómicas a temperatura ambiente: todos los halógenos, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Cuando estos elementos se calientan a altas temperaturas, se descomponen en átomos. La reacción básica a 1500 K es

$$E_2(g) \rightleftarrows 2\ E(g)$$

donde E representa el elemento. Un mol de cada especie diatómica se coloca en recipientes de 1.0 L cada uno, y se calientan a 1500 K. Con los datos que siguen, determine la concentración de equilibrio de la forma atómica de cada elemento a 1500 K.

Especies	Constante de equilibrio de automatización a 1500 k
Br_2	8.9×10^{-2}
Cl_2	3.4×10^{-3}
F_2	7.4
H_2	3.1×10^{-10}
I_2	1.5
N_2	1×10^{-27}
O_2	1.6×10^{-11}

A partir de sus resultados, prediga cuál de los elementos diatómicos tiene la energía de disociación de enlace más baja, y compare sus resultados con los de cálculos termoquímicos y las estructuras de Lewis.

Desplazamiento de un equilibrio químico: principio de Le Chatelier

39. El sulfato de bario sólido está en equilibrio con iones bario y sulfato en solución.

$$BaSO_4(s) \rightleftarrows Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

¿Qué sucederá con la concentración del ion bario si se añade más $BaSO_4$ sólido al matraz? Explique su respuesta.
(a) Aumentará.
(b) Disminuirá.

(c) No cambiará.
(d) No se puede saber con la información que se da.

40. Considere el siguiente equilibrio, establecido en un matraz de 2.0 L a 25 °C:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g) \qquad \Delta H° = +57.2\ kJ$$

¿Qué sucederá con la concentración de N_2O_4 si se eleva la temperatura? Explique su respuesta.
(a) Aumentará.
(b) Disminuirá.
(c) No cambiará.
(d) No se puede saber con la información que se da.

41. Hidrógeno, bromo y HBr en fase gaseosa están en equilibrio en un recipiente con volumen fijo.

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2\ HBr(g) \qquad \Delta H° = -103.7\ kJ$$

¿Cómo afectará cada uno de los cambios siguientes las cantidades indicadas? Escriba aumenta, disminuye o no hay cambio.

Cambio	$[Br_2]$	[HBr]	*K*
Se agrega un poco de H_2 al recipiente.	______	______	______
Se incrementa la temperatura de los gases en el recipiente	______	______	______
Se incrementa la presión de HBr	______	______	______

42. La constante de equilibrio para la reacción que sigue es 0.16 a 25 °C, y el cambio de entalpía estándar es de +16.1 kJ.

$$2\ NOBr(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g) + Br_2(\ell)$$

Prediga el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la posición del equilibrio; es decir, diga en qué dirección se desplazará el equilibrio (izquierda, derecha, sin cambio).
(a) Adición de más Br_2
(b) Eliminación de un poco de NOBr
(c) Reducción de la temperatura

43. La formación de sulfuro de hidrógeno a partir de los elementos es exotérmica.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{8}\ S_8(s) \rightleftharpoons H_2S(g) \qquad \Delta H° = -20.6\ kJ$$

Prediga el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la posición del equilibrio; es decir, diga en qué dirección se desplazará el equilibrio (izquierda, derecha, sin cambio).
(a) Adición de más azufre
(b) Adición de más H_2
(c) Elevación de la temperatura

44. La oxidación de NO a NO_2,

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

es exotérmica. Prediga el efecto de cada uno de los siguientes cambios sobre la posición del equilibrio; es decir, diga en qué dirección se desplazará el equilibrio (izquierda, derecha, sin cambio).
(a) Adición de más O_2
(b) Adición de más NO_2
(c) Reducción de la temperatura

45. Considere este equilibrio:

$$PbCl_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$$

¿Qué sucederá con la concentración de equilibrio del ion plomo(II) acuoso si se añade un poco de NaCl sólido al matraz?
(a) Aumentará.
(b) Disminuirá.
(c) No cambiará.
(d) No se puede saber con la información que se da.

46. Pentacloruro de fósforo está en equilibrio con tricloruro de fósforo y cloro en un matraz.

$$PCl_5(s) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

¿Qué sucederá con la concentración de Cl_2 si se añade más $PCl_5(s)$ al matraz?
(a) Aumentará.
(b) Disminuirá.
(c) No cambiará.
(d) No se puede saber con la información que se da.

47. Considere la transformación de butano en 2-metilpropano (véase la pregunta 32). El sistema está en equilibrio a 25 °C en un matraz de 1.0 L con [butano] = 0.010 M y [2-metilpropano] = 0.025 M. Suponga que de repente se añaden 0.0050 mol de 2-metilpropano al matraz y el sistema se desplaza hacia un nuevo equilibrio. ¿Qué nueva concentración de equilibrio tiene cada gas?

Cambio de energía libre de Gibbs y constantes de equilibrio

48. Suponga que a cierta temperatura *T'* una reacción química tiene una constante de equilibrio termodinámica *K* de 1.0. Indique si las siguientes afirmaciones son verdaderas o falsas:
(a) El cambio de entalpía de la reacción, $\Delta H°$, es cero.
(b) El cambio de entropía de la reacción, $\Delta S°$, es cero.
(c) El cambio de energía libre de Gibbs de la reacción, $\Delta G°$. es cero.
(d) $\Delta H°$ y $\Delta S°$ tienen el mismo signo.
(e) $\Delta H°/T = \Delta S°$ en la temperatura *T'*.

49. Para las reacciones químicas siguientes, calcule las constantes de equilibrio a 298.15 K y a 1000 K a partir de los datos termodinámicos del apéndice J, e indique si favorecen a los productos o a los reactivos a cada temperatura:

(a) La conversión de óxido nítrico en dióxido de nitrógeno en la atmósfera,

$$2\ NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO_2(g)$$

(b) La reacción de un metal alcalino con un halógeno para producir un halogenuro de metal alcalino,

$$2\ Na(s) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2\ NaCl(s)$$

(c) La oxidación de monóxido de carbono a dióxido de carbono,

$$2\ CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ CO_2(g)$$

(d) El primer paso de la producción de silicio con grado electrónico a partir de arena,

$$SiO_2(s) + 2\ C(s) \rightleftharpoons Si(s) + 2\ CO(g)$$

50. Se conocen millones de compuestos orgánicos, y se descubren o sintetizan compuestos nuevos a razón de más de 100,000 al año. También sabemos que los compuestos orgánicos arden fácilmente en el aire a temperaturas elevadas para formar dióxido de carbono y agua. A continuación se enumeran varias clases de compuestos orgánicos con un ejemplo sencillo de cada una. Escriba una ecuación química balanceada para la combustión en O_2 de cada compuesto y luego use los datos del apéndice J para demostrar que estas reacciones favorecen a los productos a temperatura ambiente.

Clase de compuestos	Ejemplo simple
Hidrocarburos alifáticos	Metano, CH_4
Hidrocarburos aromáticos	Benceno, C_6H_6
Alcoholes	Metanol, CH_3OH

Por los resultados, la hipótesis de que *todos* los compuestos orgánicos son termodinámicamente inestables en una atmósfera de oxígeno (es decir, su reacción a temperatura ambiente con O_2 para formar CO_2 y H_2O favorece a los productos) es razonable. Si la hipótesis es verdadera, ¿cómo pueden existir compuestos orgánicos en la Tierra?

Control de reacciones químicas: el proceso Haber-Bosch

51. Use los signos de los cambios de entalpía y entropía en el proceso Haber-Bosch para explicar por qué es muy importante escoger la temperatura a la que se llevará a cabo la reacción.

52. Aunque se fabrica amoniaco en cantidades enormes por el proceso Haber-Bosch (36,000 millones de libras en 1995) (véase la tercera de forros), el ácido sulfúrico se produce en cantidades aún mayores (95,000 millones de libras) El *proceso de contacto* para la producción de ácido sulfúrico se puede simplificar y representar con estas tres reacciones:

$$S(s) + O_2(g) \rightleftharpoons SO_2(g)$$
$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2SO_4(\ell)$$

Determine si estas reacciones favorecen a los productos o a los reactivos a temperatura ambiente, 298 K, y a temperaturas sucesivamente mayores: 300, 400, 500 K, y así hasta 1000 K. Hágalo en pasos:
(a) Haga una tabla de ΔH_f° (298.15 K), S°(298.15 K) y ΔH_f° (298.15 K) para cada reactivo y producto, usando el apéndice J. (*Sugerencia:* si usa una hoja de cálculo para armar la tabla, los cálculos adicionales necesarios serán muy fáciles.)
(b) Calcule ΔH°, ΔS°, ΔG° y la constante de equilibrio termodinámica K en cada una de las temperaturas mencionadas. (*Sugerencia:* recuerde que en el apéndice J se dan ΔH_f° y ΔG_f° en *kilo*joules por mol, pero S° se da en *joules* por kelvin-mol.)
Ahora conteste las siguientes preguntas:
(c) ¿Cuál de las tres reacciones es exotérmica?
(d) ¿En cuál de las tres reacciones aumenta la entropía?
(e) Es la segunda de las tres reacciones cuya velocidad se incrementa usando un catalizador en lugar de aumentar la temperatura. Al examinar la constante de equilibrio K de esta reacción en función de la temperatura, explique por qué se necesita un catalizador en este paso.

53. Un sencillo proceso de un solo paso con el que se producen 41,000 millones de libras de cal, CaO(s), al año es el calentamiento de piedra caliza, $CaCO_3(s)$. Con datos del apéndice J, calcule ΔH°, ΔS° y ΔG° y la constante de equilibrio K para esta reacción de 300 a 1300 K en intervalos de 100 K. Explique con fundamentos químicos por qué ΔH°_{rxn} y ΔS°_{rxn} tienen los signos que tienen. A partir del signo y magnitud de ΔH°_{rxn} y ΔS°_{rxn}, determine la temperatura aproximada a la que esta reacción comienza a favorecer a los productos. Luego, en su biblioteca o en la World Wide Web, busque detalles de la producción comercial de cal a partir de piedra caliza, para determinar la temperatura a la que realmente se lleva a cabo el proceso.

Preguntas generales

54. La química de los compuestos formados por un metal de transición y monóxido de carbono ha sido un área de investigación interesante durante los últimos 40 años. Se forma $Ni(CO)_4$ por la reacción entre níquel metálico y monóxido de carbono.
(a) Si tiene 2.05 g de CO y los combina con 0.125 g de níquel, ¿cuántos gramos de $Ni(CO)_4$ podrá formar?
(b) Una forma excelente de purificar el níquel es descomponer $Ni(CO)_4$ al vacío y a una temperatura un poco mayor que la ambiente. ¿Qué cambio de entalpía tiene la reacción de descomposición

$$Ni(CO)_4(g) \longrightarrow Ni(s) + 4\ CO(g)$$

si la entalpía molar de formación de $Ni(CO)_4$ gaseoso es de −602.9 kJ/mol?
En un experimento a 100 °C se determina que partiendo de 0.01 mol de $Ni(CO)_4(g)$ en un matraz de 1.0 L, sólo queda 0.00001 mol después de la descomposición.
(c) ¿Qué concentración de equilibrio de CO hay en el matraz?

(d) ¿Qué valor tiene la constante de equilibrio K para esta reacción a 100 °C?
(e) ¿Qué valor tiene ΔG° para la reacción?
(f) Con el valor de ΔH_f° dado en la parte (b), determine el valor de ΔS° para la reacción. Explique por qué el signo de ΔS° es lógico químicamente.
(g) Calcule la entropía estándar S° del $Ni(CO)_4(g)$.

Aplicación de conceptos

55. La figura 13.3 muestra la mezcla en equilibrio de N_2O_4 y NO_2 a dos temperaturas distintas. Imagine que puede encogerse hasta el tamaño de las moléculas en los tubos y observar su comportamiento durante un tiempo corto. Escriba una breve descripción de lo que vería en cada tubo.

56. Imagine que tiene el tamaño de los átomos y moléculas en el interior de un vaso que contiene la siguiente mezcla en equilibrio con $K > 1$.

$$[Co(H_2O)_6]^{2+}(ac) + 4\ Cl^-(ac) \rightleftharpoons CoCl_4^{2-}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$$

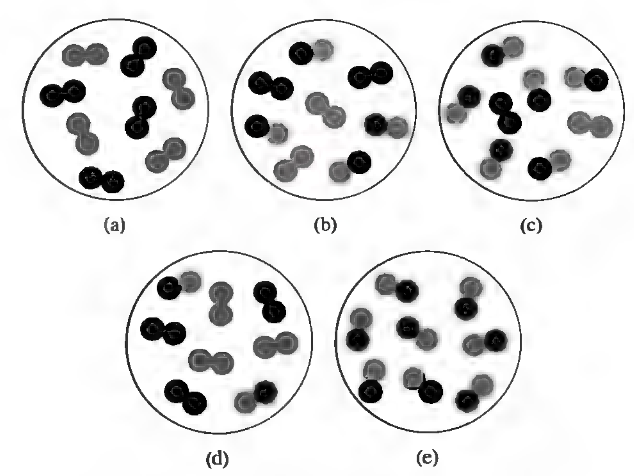
rosa — azul

Escriba una breve descripción de lo que observa a su alrededor antes y después de que se agrega más agua a la mezcla.

57. ¿Cuál de los diagramas representa mezclas de equilibrio para la reacción

$$A_2(g) + B_2(g) \rightleftharpoons 2\ AB(g)$$

a una temperatura a la que $10^2 > K > 0.1$?



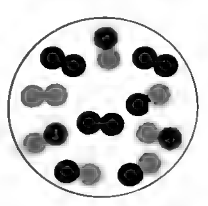
58. Dibuje un diagrama nanoescalar (de partículas) para una mezcla en equilibrio de

$$2\ H_2O_2(g) \rightleftharpoons 2\ H_2O(g) + O_2(g)$$

59. ¿Cuál diagrama de la pregunta 57 representa mejor una mezcla en equilibrio con una constante de equilibrio de
(a) 0.44
(b) 4.0
(c) 36

60. El diagrama que sigue representa una mezcla en equilibrio para la reacción

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2\ NO(g)$$



¿Cuánto vale la constante de equilibrio?

61. Una muestra de ácido benzoico, un ácido carboxílico sólido, está en equilibrio con una solución acuosa de ácido benzoico. Se añade a la solución una pequeñísima cantidad de D_2O, agua que contiene el isótopo ^2H (deuterio). Se deja reposar la solución a temperatura constante durante varias horas y luego se saca un poco del ácido benzoico sólido y se analiza. Se ve que el ácido benzoico contiene una cantidad diminuta de deuterio, D, y la fórmula de las moléculas que contienen deuterio es C_6H_5COOD. Explique cómo puede suceder esto.

62. En un segundo experimento con ácido benzoico (véase la pregunta 61), se añade una cantidad pequeñísima de agua que contiene el isótopo ^{18}O a una solución saturada de ácido benzoico en agua. Cuando se analiza un poco del ácido benzoico sólido, no se encuentra ^{18}O en él. Compare esta situación con el experimento en el que se usó deuterio, y explique por qué difieren los resultados de los dos experimentos.

63. Se pueden preparar muestras de N_2O_4 en las que ambos átomos de nitrógeno sean el isótopo más pesado ^{15}N. Designando este isótopo como N^*, podemos escribir la fórmula de las moléculas de tales muestras como O_2N^*—N^*O_2, y la fórmula del N_2O_4 normal como O_2N—NO_2. Cuando se introduce una cantidad diminuta de O_2N^*—N^*O_2 en una mezcla en equilibrio de N_2O_4 y NO_2, el ^{15}N de inmediato se distribuye entre las moléculas de N_2O_4 y de NO_2, y en el N_2O_4 siempre está en la forma O_2N^*—NO_2. Explique por qué esta observación apoya la idea de que el equilibrio es dinámico.

64. Utilizando la simbología de la pregunta 63, podemos escribir un equilibrio

$$O_2N^*\text{—}N^*O_2 + O_2N\text{—}NO_2 \rightleftharpoons 2\ O_2N^*\text{—}NO_2$$

Suponiendo que todos los isótopos de nitrógeno se comportan de igual manera en las moléculas de N_2O_4 y NO_2, use las ideas de probabilidad que desarrollamos en el capítulo 7 (*pág. 270*) para deducir el valor de la constante de equilibrio para este proceso.

CAPÍTULO

14

Los gases y la atmósfera

Motor que quema hidrocarburos en acción. Este automóvil quema tanto combustible en un tiempo tan corto que el vehículo y el conductor salen disparados por la pista. • ¿Qué reacciones químicas ocurren? ¿Cómo se mezclan los gases de la atmósfera con los vapores del combustible en la cámara de combustión para generar los productos de la misma? Una vez producidos, ¿qué hacen dichos productos cuando se mezclan con la atmósfera? Usted deberá poder contestar preguntas como éstas en el problema sinóptico después de estudiar este capítulo.

Los químicos precursores estudiaron en forma extensa los gases y su química. Realizaron reacciones que generaban gases, y los hicieron burbujear a través de agua para introducirlos en recipientes de vidrio. Luego los transfirieron a vejigas de animales y mezclaron los gases para ver si reaccionaban y, en caso dado, qué tanto de cada gas se consumía o formaba. Descubrieron que los gases tienen muchas propiedades en común, muchas más que los líquidos y sólidos. Todos los gases son transparentes, aunque algunos son coloridos, (F_2 es amarillo claro, Cl_2 es amarillo verdoso, Br_2 y NO_2 son pardos rojizos, e I_2 es violeta.) Los gases también son móviles: se expanden para llenar todo el espacio disponible, y se mezclan en todas proporciones. El volumen de una muestra de gas se puede modificar fácilmente al cambiar la temperatura o la presión o ambas cosas; es decir, las densidades de los gases son muy variables, dependiendo de las condiciones de medición. A primera vista parecería que esto complica su estudio, pero en realidad no es así. La dependencia del volumen de un gas de la temperatura y la presión es la misma para todos los gases, así que es muy fácil tomarla en cuenta.

La Tierra está rodeada por una delgada mezcla de gases que llamamos atmósfera. En esta mezcla ocurren diversas reacciones químicas, muchas de ellas impulsadas por energía de los fotones solares. Muchas de estas reacciones son benéficas para los habitantes de la Tierra, pero algunas generan productos indeseables. Antes de tratar las reacciones entre los gases, conviene considerar sus propiedades con cierto detalle.

14.1 PROPIEDADES DE LOS GASES

Todos los gases tienen varias propiedades en común:

- **Los gases se pueden comprimir.** A menudo introducimos aire comprimido con una bomba en el neumático de un automóvil o de una bicicleta, y el aire comprimido ocupa menos volumen que el no comprimido (Figura 14.1).

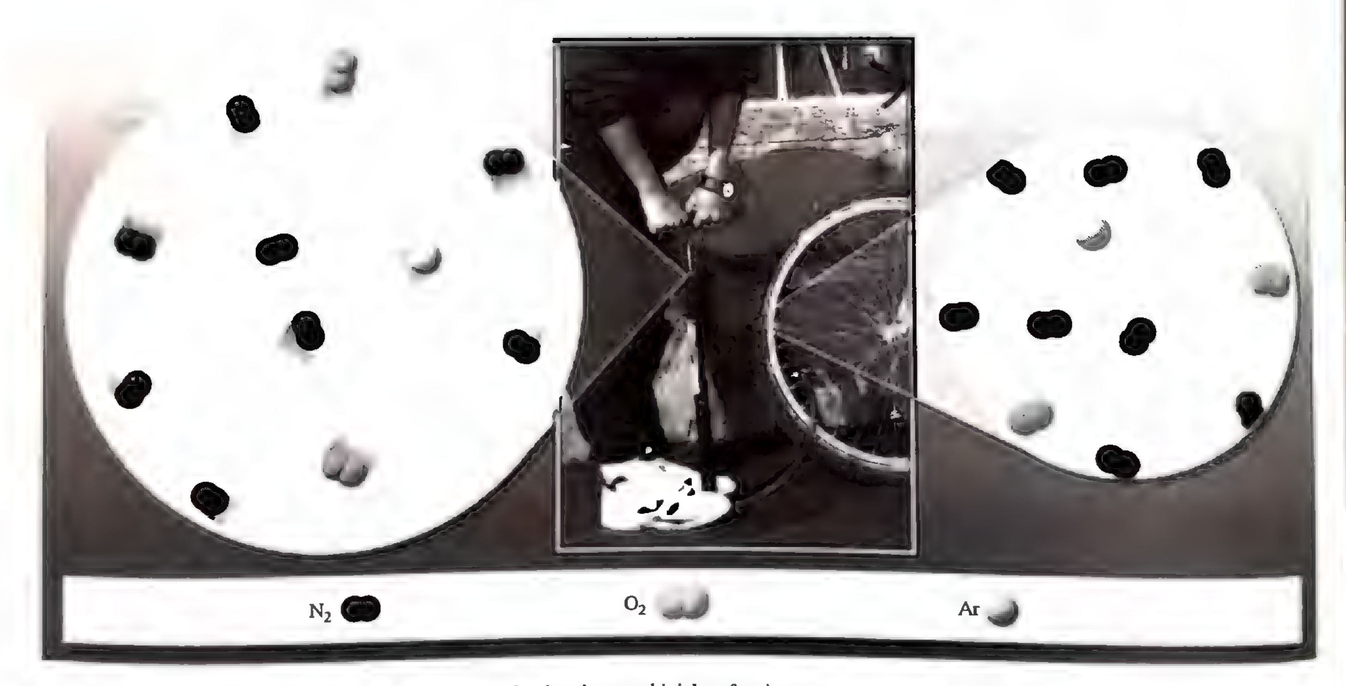


Figura 14.1 Compresión de gases. Una bomba para bicicleta funciona comprimiendo una muestra de aire a un volumen menor.

(a)

(b)

Todos los gases tienden a escapar de los recipientes en los que están confinados. (a) Si están sometidos a presión, y ésta desaparece, la velocidad de escape es rápida. Esta propiedad de los gases tiene muchos usos. (b) Los gases que escapan pueden mezclarse con otros ingredientes, como perfumes, a fin de expulsarlos con fuerza de sus recipientes. *(a, The Harold E. Edgerton 1992 Trust; b, C.D. Winters)*

- **Los gases ejercen presión sobre lo que los rodea.** Una muestra de gas dentro de un globo o un cilindro ejerce presión sobre su entorno. Si el recipiente no resiste la presión, parte de la muestra de gas escapará.
- **Los gases se expanden para llenar todo el volumen disponible.** El contenido gaseoso de una lata de aerosol sigue expandiéndose después de liberarse.
- **Los gases se difunden unos en otros.** Esta propiedad permite a una muestra de gas mezclarse totalmente con otra. Una vez mezclados, los gases no se separan si se dejan reposar.
- **Los gases se describen en términos de su temperatura y presión, el volumen que ocupan y la cantidad (números de moléculas o moles) de gas presente.** Por ejemplo, un gas caliente ocupa un mayor volumen y ejerce mayor presión que esa misma muestra de gas fría.

La teoría cinético-molecular (⇐ *pág. 10*) puede explicar todas estas propiedades de los gases. Veremos en la sección 14.3 que si usamos esta teoría los gases son en verdad fáciles de entender y que es posible predecir con exactitud muchas de las propiedades de una muestra de gas. Examinemos algunas propiedades de los gases con mayor detalle.

Los gases ejercen presión

La firmeza de un globo lleno de aire indica que el aire del interior ejerce una presión. Si se introduce demasiado gas en un globo, la presión hace que éste se reviente y el gas escapa. La tensión del globo se debe a que las moléculas del gas chocan con su superficie interior. Cada choque de una molécula de gas con la superficie del globo ejerce una fuerza sobre ella. La fuerza por unidad de área es la **presión** del gas. Un gas ejerce presión sobre cualquier superficie con la que está en contacto, sea cual sea la dirección del contacto.

El problema de desafío conceptual PC-14.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}}$$

Una fuerza puede acelerar un objeto, y la fuerza es igual a la masa del objeto multiplicada por su aceleración.

$$\text{Fuerza} = \text{masa} \times \text{aceleración}$$

Las unidades SI para la masa y la aceleración son kilogramos (kg) y metros por segundo por segundo (m/s^2), respectivamente, así que la fuerza tiene unidades de $kg{\cdot}m/s^2$; una fuerza de 1 $kg{\cdot}m/s^2$ se llama **newton (N)**. Una presión de un newton por metro cuadrado (N/m^2) se llama **pascal (Pa)**.

$1 kPa = 10^3 Pa$

La atmósfera terrestre también ejerce una presión sobre todo lo que toca. La presión atmosférica se puede medir con un **barómetro**, que se puede fabricar al llenar con un líquido un tubo cerrado por un extremo y luego invertirlo sobre un recipiente que contenga el mismo líquido. En la figura 14.2 se muestra un tubo de vidrio invertido lleno de mercurio, colocado en un recipiente con este elemento: o sea un barómetro de mercurio. Al nivel del mar la altura de la columna es de unos 760 mm sobre la superficie del mercurio del recipiente. La presión en la base de una columna de mercurio con una altura de 760 mm se equilibra con la presión en la base de la columna de aire que está arriba del recipiente, o sea una columna que se extiende hasta la parte superior de la atmósfera. La presión medida con este tipo de barómetro generalmente se informa en **milímetros de mercurio (mm Hg)**, unidad que también se llama **torr** en honor de Evangelista Torricelli, quien inventó el barómetro de mercurio en 1643. La **atmósfera estándar** (**atm**) se define como

1 Atmósfera estándar = 1 atm = 760 mm Hg (exactamente)

Unidades de presión
1 atm = 760 mm Hg (exactamente)
= 760 torr (por Torricelli)
= 101.3 kPa
= 1.013 bar
= 14.7 $lb/pulg^2$ (psi)

La presión de la atmósfera al nivel del mar es de aproximadamente 101,300 Pa (101.3 kPa). Una unidad relacionada, el **bar**, igual a 100,000 Pa, se emplea a veces en informes de la presión atmosférica y el tiempo. Para una sustancia gaseosa, las propiedades termodinámicas estándar se dan a una presión de 1 bar (← *pág. 238*).

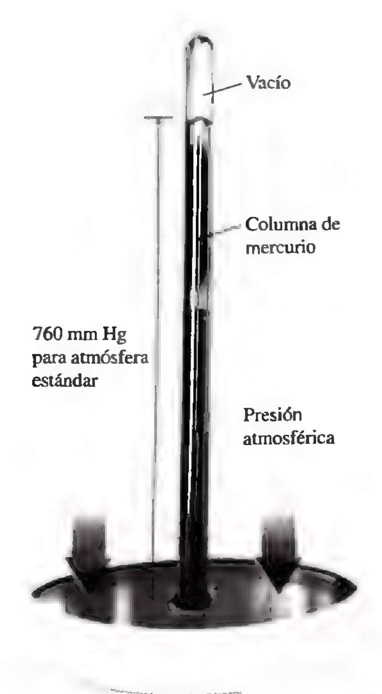


Figura 14.2 Un barómetro de Torricelli. La presión en la base del mercurio en el tubo se equilibra con la presión atmosférica sobre el mercurio del plato.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.1 Conversión de unidades de presión

Convierta una lectura de presión de 736 mm Hg en unidades de (a) atm, (b) torr, (c) kPa, (d) bar y (e) psi.

Respuesta

(a) 0.968 atm
(b) 736 torr
(c) 98.1 kPa
(d) 0.981 bar
(e) 14.2 psi

Explicación Utilizando los factores de conversión que se dan al margen, podemos escribir

(a) atm: $736 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{1 \text{ atm}}{760. \text{ mm Hg}}\right) = 0.968 \text{ atm}$

(b) torr: $736 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{760 \text{ torr}}{760. \text{ mm Hg}}\right) = 736 \text{ torr}$

(c) kPa: $736 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{101.3 \text{ kPa}}{760. \text{ mm Hg}}\right) = 98.1 \text{ kPa}$

(d) bar: $736 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{1.013 \text{ bar}}{760. \text{ mm Hg}}\right) = 0.981 \text{ bar}$

(e) psi: $736 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{14.7 \text{ psi}}{760. \text{ mm Hg}}\right) = 14.2 \text{ psi}$

Práctica de resolución de problemas 14.1

La persona que da el informe meteorológico en TV dice que la presión barométrica es "29.5 pulgadas de mercurio". ¿Qué presión es ésta en (a) atm, (b) mm Hg, (c) bar y (d) kPa?

Se puede usar cualquier líquido en un barómetro, pero la altura de la columna depende de la densidad del mismo. Un barómetro de agua tendría unos 34 pies de altura, demasiado grande para ser práctico. Muchos pozos de agua (sobre todo en regiones del mundo en donde no hay electricidad) la gente sube agua de estratos rocosos a menos de 33 pies debajo de la superficie. Una sencilla bomba de mano puede reducir la presión en el cabezal del pozo y así permitir que la presión atmosférica que actúa sobre el agua en el fondo del pozo empuje el agua hacia arriba. Cuando la columna de agua llega a la bomba, fluye como chorro. Antes de la invención de las bombas eléctricas sumergibles, quienes excavaban pozos sabían por experiencia que si se encontraba agua a más de 33 pies por debajo de la superficie, habría que excavar un agujero lo bastante grande como para dar cabida a una cubeta, la cual tenía que bajarse para llenarla de agua. La presión atmosférica sola no sería suficiente para empujar el agua a más de 33 pies de altura.

Una vieja bomba de pozo. Las bombas de agua anticuadas como ésta dependen de la presión atmosférica para sacar agua del pozo; sólo pueden levantarla de una profundidad de unos 10 m. A alturas mayores sobre el nivel del mar esta profundidad es menor porque la presión atmosférica es más baja.

Para ilustrar el significado de las unidades de presión, podemos calcular la presión ejercida sobre el fondo de un vaso por 500 mL de agua. Supongamos que el agua tiene una masa de 0.50 kg, y el fondo del vidrio es un círculo con un radio de 3.0 cm. La fuerza que el agua ejerce sobre la base es

$$\begin{aligned}\text{Fuerza} &= \text{masa} \times \text{aceleración debida a la gravedad}\\ &= 0.50\ \text{kg} \times 9.807\ \text{m/s}^2\\ &= 4.9\ \text{kg m/s}^2\\ &= 4.9\ \text{N}\end{aligned}$$

Para obtener la presión, necesitamos conocer el área sobre la que se ejerce la fuerza. El área transversal del vaso en su base es

$$\begin{aligned}\text{Área} = \pi \times (\text{radio})^2 &= 3.14 \times (0.030\ \text{m})^2\\ &= 2.8 \times 10^{-3}\ \text{m}^2\end{aligned}$$

Por tanto, la presión es

$$\text{Presión} = \frac{\text{fuerza}}{\text{área}} = \frac{4.9\ \text{kg m/s}^2}{2.8 \times 10^{-3}\ \text{m}^2} = 1.8 \times 10^3\ \text{N/m}^2 = 1.8 \times 10^3\ \text{Pa} = 1.8\ \text{kPa}$$

Observe que la presión sobre el fondo del vaso de agua, 1.8 kPa es menos del 2% de la presión atmosférica, 101.3 kPa.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.2 Unidades de presión

Demuestre que 760.0 mm Hg es igual a 101.3 kPa. La densidad del mercurio es de 13.596 g/cm^3.

Respuesta La presión ejercida por una columna de mercurio de 760.0 mm de altura es de 101.3 kPa.

Explicación Usamos una columna de mercurio de 760.0 mm de altura y un área de sección transversal de 1.000 mm^2. Puesto que el volumen del cilindro es el área de la base (1.000 mm^2) por la altura (760.0 mm), el volumen del mercurio es de 760.0 mm^3. Podemos usar la densidad del mercurio para calcular la masa de la columna.

$$\text{Masa de Hg} = (760.0\ \text{mm}^3)\left(\frac{1\ \text{cm}}{10\ \text{mm}}\right)^3\left(\frac{13.596\ \text{g}}{1\ \text{cm}^3}\right) = 10.33\ \text{g} = 0.01033\ \text{kg}$$

La fuerza hacia abajo sobre el mercurio, debida a la gravedad, es

$$\text{Fuerza} = 0.01033\ \text{kg} \times 9.807\ \text{m/s}^2 = 0.1013\ \text{N}$$

Entonces, la presión es

$$\begin{aligned}\text{Presión} = \left(\frac{0.1013\ \text{N}}{1\ \text{mm}^2}\right)\left(\frac{1000\ \text{mm}}{1\ \text{m}}\right)^2 &= 101.3 \times 10^3\ \text{N/m}^2\\ &= 101.3 \times 10^3\ \text{Pa} = 101.3\ \text{kPa}\end{aligned}$$

Práctica de resolución de problemas 14.2

Convierta una presión de 647 mm Hg en su valor correspondiente en unidades de bars, kilopascales (kPa) y atmósferas (atm).

14.2 LA ATMÓSFERA

El problema de desafío conceptual PC-14.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

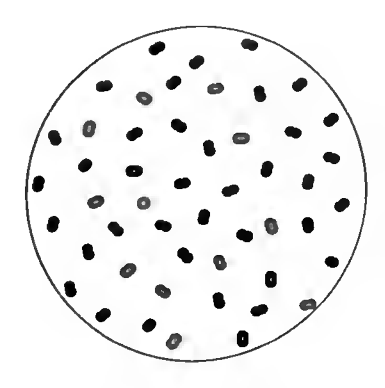
Más del 99% de la masa total de la atmósfera está a menos de 30 km (20 millas) de la superficie terrestre. En comparación con el diámetro de la Tierra de 7918 millas, la atmósfera es como dos o tres capas exteriores de una cebolla en comparación con toda la cebolla.

Una tonelada métrica es 1000 kg.

La Tierra está envuelta por una capa de unos cuantos kilómetros de espesor de sustancias que constituyen el medio gaseoso en el que existimos: la atmósfera, un lugar perfecto para iniciar el estudio de los gases. Todo lo que está en la superficie de la Tierra experimenta la presión de la atmósfera. La masa total de ésta es de aproximadamente 5.3×10^{15} toneladas métricas, una cifra enorme, pero aun así apenas una millonésima parte de la masa total del planeta. Cerca de la superficie terrestre la atmósfera está constituida en su mayor parte por nitrógeno y oxígeno, gas que sostiene la vida, pero una fracción de 1% de otras sustancias puede ser muy importante para la calidad de vida. El agua extra en la atmósfera puede formar un bosque tropical; un poco menos de agua produce una precipitación balanceada; y casi nada de este líquido origina un desierto. Los contaminantes del aire, presentes en cantidades tan pequeñas que las moléculas de nitrógeno y oxígeno las superan en número 10,000 a 1 o más (Sección 14.11), pueden reducir la calidad de nuestra vida y en general ser perjudiciales para quienes padecen enfermedades pulmonares.

Las dos principales sustancias de nuestra atmósfera son el nitrógeno, un gas relativamente poco reactivo, y el oxígeno, un gas muy reactivo. En aire seco al nivel del mar, el nitrógeno es el gas atmosférico más abundante, seguido del oxígeno y luego de otros 13 gases, cada uno con un porcentaje menor que el 1% por volumen (Tabla 14.1). De cada 100 unidades de volumen de aire, 21 son de oxígeno. Cuando el oxígeno es puro, sostiene la combustión con velocidad explosiva (Figura 14.3), pero cuando está diluido con nitrógeno la capacidad oxidante del oxígeno se modera un poco. Con excepción del helio, que también ocurre en algunos depósitos de gas natural como resultado de la desintegración radiactiva de elementos de la corteza terrestre (Sección 19.2), la atmósfera es nuestra única fuente de gases nobles: argón, neón, helio, kriptón y xenón.

Para convertir porcentaje en ppm, multiplique por 10,000. Divida entre 10,000 para convertir ppm en porcentaje.



Instantánea en nanoescala del aire. Esta instantánea de una muestra de aire en la nanoescala muestra el nitrógeno, oxígeno y argón en aproximadamente las proporciones correctas.

TABLA 14.1 Composición del aire seco al nivel del mar

Gas	Porcentaje por volumen	Gas	Porcentaje por volumen
Nitrógeno	78.084	Kriptón	0.0001
Oxígeno	20.948	Monóxido de carbono	0.00001[2]
Argón	0.934	Xenón	0.000008
Dióxido de carbono	0.033[1]	Ozono	0.000002[2]
Neón	0.00182	Amoniaco	0.000001
Hidrógeno	0.0010	Dióxido de nitrógeno	0.0000001[2]
Helio	0.00052	Dióxido de azufre	0.00000002[2]
Methano	0.0002[1]		

[1]Los gases de invernadero dióxido de carbono y metano se tratan en el capítulo 11 (← pág. 466) en relación con los combustibles y la quema de combustibles para producir energía.

[2]Los gases traza con importancia ambiental se tratan en este capítulo.

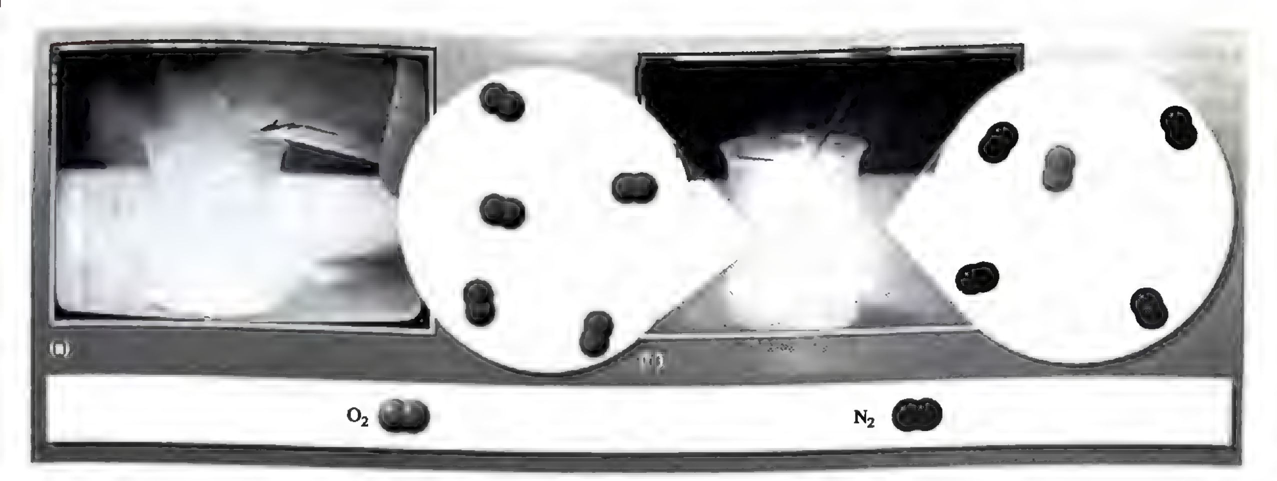


Figura 14.3 Combustión en oxígeno puro. (a) Oxígeno líquido se vierte en un vaso. (b) Cuando una astilla con un punto en ignición se inserta en la boca del vaso, la elevada concentración de oxígeno hace que la astilla arda con velocidad explosiva. Otros agentes oxidantes reaccionarían de la misma manera. El nitrógeno de la atmósfera actúa como gas de dilución y controla la rapidez de la combustión de la mayor parte de las sustancias en aire. *(C.D. Winters)*

Además de los porcentajes por volumen de la tabla 14.1, se usan partes por millón (ppm) y partes por mil millones (ppmm) por volumen al describir las concentraciones de componentes de la atmósfera. Puesto que en el caso de los gases el volumen es proporcional al número de moléculas, estas unidades también dan la proporción de moléculas de un tipo respecto a las de otro. Por ejemplo, "10 ppm de SO_2" significa que de cada millón de moléculas de aire 10 de ellas son de SO_2. Esto tal vez no parezca mucho hasta que consideramos que en sólo 1 cm^3 de aire hay aproximadamente 2.7×10^{13} millones de moléculas. Si este aire contiene 10 ppm de SO_2, entonces hay 2.7×10^8 millones de moléculas de SO_2. Ésas son muchísimas moléculas de SO_2, ¡y estamos hablando de apenas 1 cm^3 de aire!

Ejercicio 14.1 Cálculo de masas de gases

Calcule la masa de las moléculas de SO_2 que hay en 1 cm^3 de aire que contiene 10 ppm de SO_2.

En comparación con la atmósfera de su segundo vecino más cercano en el Sistema Solar, Marte, la atmósfera de la Tierra es muy espesa. La elevada concentración de moléculas en el estado gaseoso es la causa de muchas posibilidades de reacciones químicas al chocar entre ellas las moléculas de los gases (⇐ *pág. 526*). A causa de la gravedad, las moléculas que constituyen la atmósfera se concentran cerca de la superficie terrestre.

La troposfera y la estratosfera

La atmósfera terrestre se divide burdamente en capas, como se muestra en la figura 14.4. Cerca de la Tierra, en la región llamada **troposfera,** la temperatura de la atmósfera disminuye al aumentar la altura. En esta región tiene lugar la mezcla más violenta del aire y las variaciones más grandes en la humedad que contiene y en su temperatura. Como resultado de este cambio se forman los vientos, las nubes, tormentas y precipitaciones: los fenómenos que conocemos como clima. La troposfera es donde vivimos. Incluso en los aviones a reacción comerciales que vuelan más alto, esta-

La troposfera fue nombrada por el meteorólogo británico Sir Napier Shaw con base en el vocablo griego *tropos,* "dar vuelta".

La estratosfera fue nombrada por el meteorólogo francés Leon Phillipe Teisserenc de Bort, quien creía que esta región consistía en capas ordenadas sin turbulencia ni mezclado. *Stratum* es una palabra del latín que significa "capa".

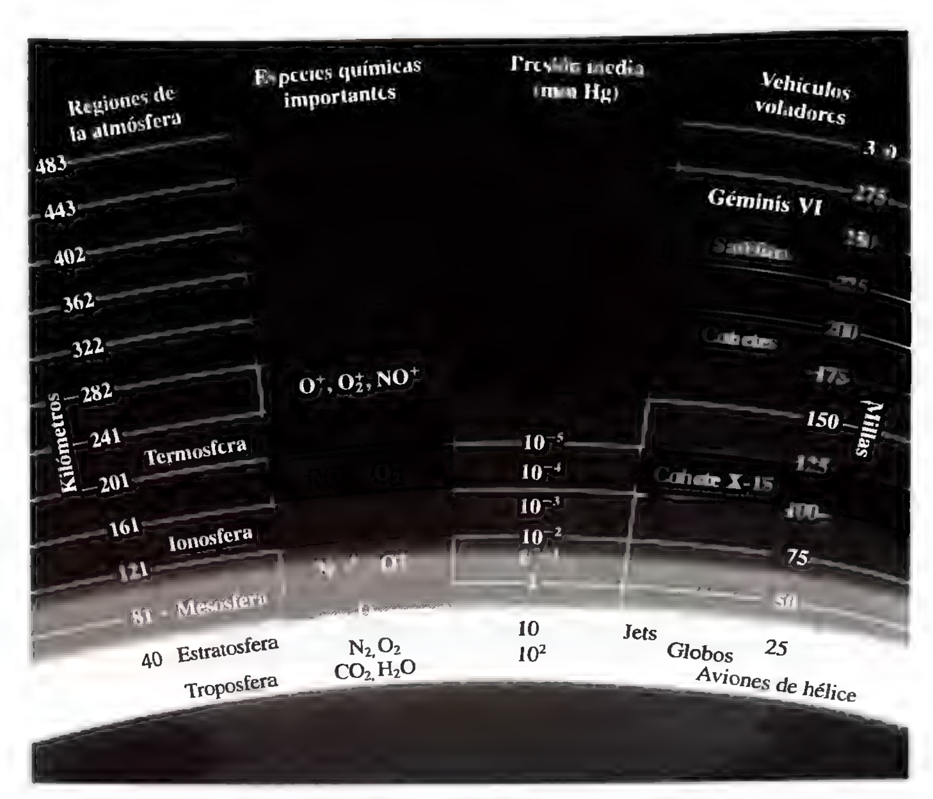


Figura 14.4 Algunos datos de la atmósfera terrestre.

En la teoría cinético-molecular la palabra "molécula" abarca los átomos de los gases nobles monoatómicos He, Ne, Ar, Kr y Xe.

mos aún en la troposfera, aunque cerca de su límite superior. La composición de la troposfera es aproximadamente la del aire seco cerca del nivel del mar (Tabla 14.1), pero la concentración de vapor de agua varía considerablemente; en promedio, es de unas 10 ppm.

Justo arriba de la troposfera, a unos 12 a 50 km sobre la superficie terrestre, está la **estratosfera.** Si usted viaja en el avión supersónico Concorde, surcará la estratosfera a unos 20 km de altitud. Las presiones en la estratosfera son extremadamente bajas, y no hay mucha mezcla entre la estratosfera y la troposfera. El límite inferior de la estratosfera varía de la noche al día en todo el globo, y en las regiones polares podría estar a sólo 8 o 9 km de la superficie terrestre.

14.3 LA TEORÍA CINÉTICO-MOLECULAR

El hecho de que todos los gases se comportan de forma muy similar se puede interpretar mediante la **teoría cinético-molecular,** la cual no sólo explica las propiedades de los gases, sino también de los líquidos y los sólidos, *(⇐ pág. 10).* Según esta teoría, un gas consiste en moléculas muy pequeñas en constante y rápido movimiento aleatorio. La presión de un gas es el resultado del bombardeo continuo con moléculas muy veloces sobre cualquier superficie con la que el gas está en contacto (Figura 14.5).

Figura 14.5 Teoría cinético-molecular y presión. La presión de un gas se debe a moléculas de gas que bombardean las paredes del recipiente.

La teoría cinético-molecular abarca cuatro conceptos fundamentales, y está íntimamente relacionada con un quinto concepto. Todos son congruentes con los resultados de estudios experimentales con gases, algunos de los cuales describiremos en la sección siguiente.

1. ***Un gas se compone de moléculas cuyo tamaño es mucho menor que las distancias entre ellas.*** Este concepto explica la facilidad con que se pueden comprimir

los gases y el hecho de que gases a temperaturas y presiones ordinarias se mezclan totalmente con otros gases. Estos hechos nos indican que hay un gran espacio en el cual caben moléculas adicionales en una muestra de gas.

2. ***Las moléculas de un gas se mueven aleatoriamente, a distintas velocidades en todas las direcciones posibles.*** Este concepto es congruente con el hecho de que los gases llenan rápida y totalmente cualquier recipiente en el que se colocan.
3. ***Excepto cuando las moléculas chocan, las fuerzas de atracción y repulsión entre ellas son insignificantes.*** Este concepto es congruente con el hecho de que un gas permanece en el estado gaseoso indefinidamente a una presión y temperatura fijas a pesar de los incontables choques que ocurren.
4. ***Cuando hay colisiones, éstas son elásticas.*** Las velocidades de las moléculas que chocan pueden cambiar, pero la energía cinética total de dos moléculas que tienen una colisión es la misma antes y después de ésta. Este concepto es congruente con el hecho de que una muestra de gas a temperatura constante nunca se "calma"; las moléculas no caen todas al fondo del recipiente.
5. ***La energía cinética promedio de las moléculas de un gas es proporcional a la temperatura absoluta.*** Aunque no forma parte de la teoría cinético-molecular, este útil concepto es congruente con el hecho de que la velocidad de escape de las moléculas de un gas por un orificio diminuto es mayor cuanto más alta es la temperatura, y con el hecho de que las reacciones químicas son más rápidas a temperaturas más altas.

Al igual que cualquier objeto en movimiento, una molécula de gas tiene energía cinética. La energía cinética de un objeto, E_c, depende de su masa, m, y de su velocidad, v, según la ecuación

$$E_c = \frac{1}{2}(\text{masa})(\text{velocidad})^2 = \frac{1}{2}mv^2$$

Todas las moléculas de un gas se están moviendo, pero no todas lo hacen a la misma velocidad, así que no todas tienen la misma energía cinética. En un instante dado unas cuantas moléculas se mueven a gran velocidad; la mayor parte se mueve a una velocidad cercana a la velocidad promedio, y unas cuantas podrían estar chocando con una superficie, en cuyo caso su velocidad es cero. Si pudiéramos observar una molécula individual, veríamos que su velocidad cambia continuamente a medida que choca con otras moléculas e intercambia energía con ellas.

El número relativo de moléculas que tienen una velocidad dada se puede medir en forma experimental. La figura 14.6 es una gráfica del número de moléculas con-

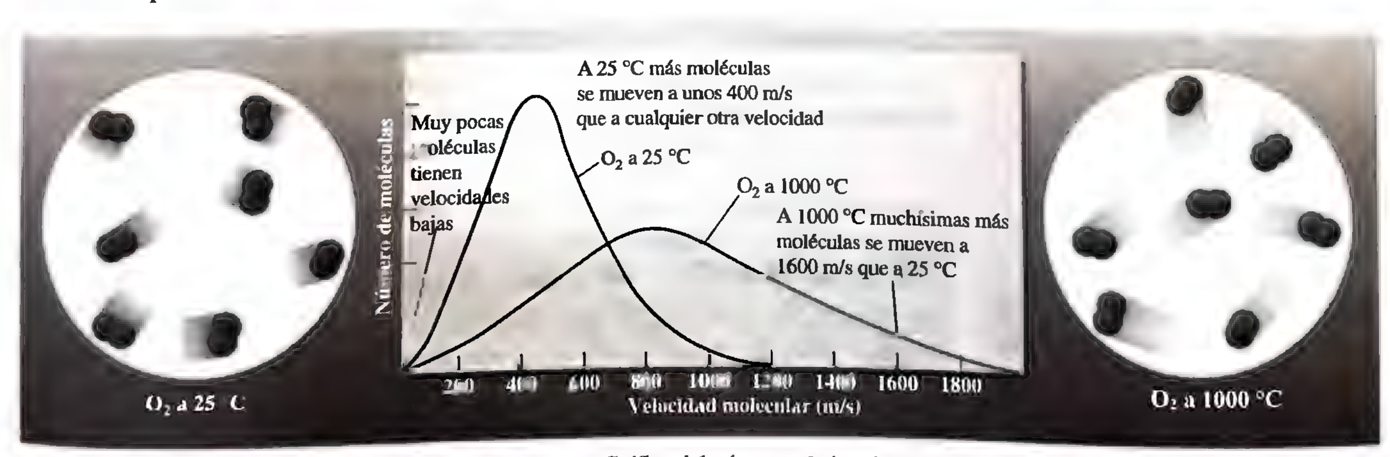


Figura 14.6 Distribución de velocidades moleculares. Gráfica del número relativo de moléculas de gas con una velocidad dada, contra esa velocidad (en metros por segundo). La curva para el O_2 a 1000 °C muestra el efecto de un aumento de temperatura sobre la distribución de velocidades.

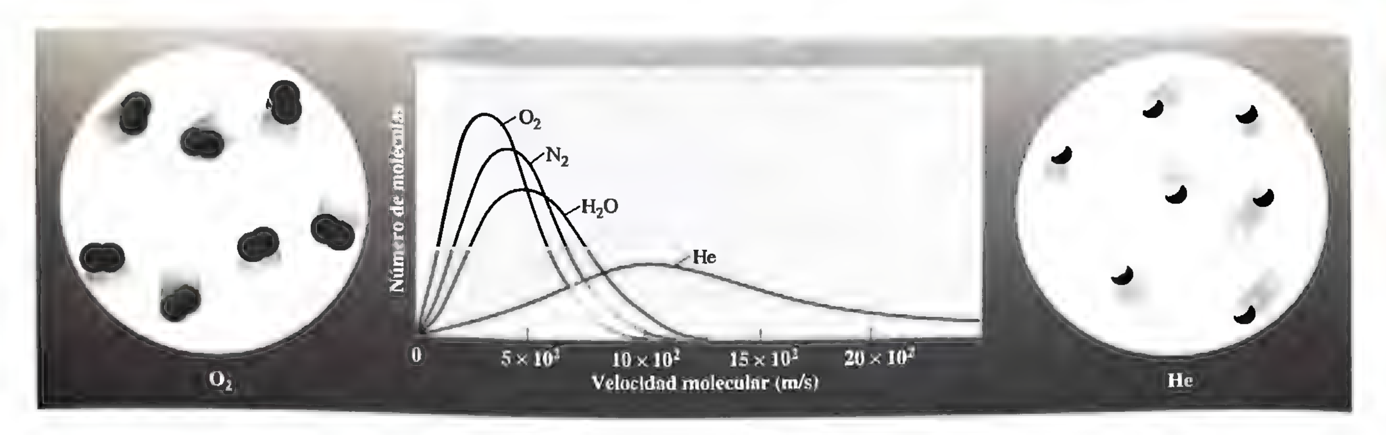


Figura 14.7 **Efecto de la masa molar sobre la distribución de velocidades moleculares a una temperatura dada.** Observe la similitud del efecto de un aumento en la masa y el efecto de una disminución en la temperatura que se observa en la figura 14.6.

tra su velocidad. Cuanto más alto está un punto en la curva, mayor es el número de moléculas que viajan a esa velocidad. Al examinar la figura 14.6, observe que algunas moléculas se mueven rápidamente (tienen energía cinética alta) y otras se mueven lentamente (tienen energía cinética baja). Sin embargo, hay una velocidad más común, que corresponde al máximo de la curva de distribución. Para el oxígeno a 25 °C, por ejemplo, el máximo de la curva está a una velocidad de 400 m/s (1000 mph), y la mayor parte de las moléculas está dentro del intervalo de 200 a 700 m/s.

Observe también en la figura 14.6 que, al aumentar la temperatura, la velocidad más común aumenta, y se incrementa el número de moléculas que viajan con gran velocidad. Las áreas bajo las curvas que representan las dos muestras de gas a diferentes temperaturas son iguales, porque el número total de moléculas es el mismo en las dos muestras.

Las gráficas de velocidad (o energía) molecular contra número de moléculas se llaman curvas de distribución de Boltzmann. Se nombraron así en honor de Ludwig Boltzmann (1844-1906) (⟵ ***pág. 274***), un matemático austriaco que ayudó a desarrollar la teoría cinético-molecular de los gases.

Puesto que $E_k = \frac{1}{2} mv^2$ y la energía cinética media de las moléculas de cualquier gas es la misma a una temperatura dada, cuanto mayor sea m, menor deberá ser v. Es decir, cuanto más pesadas sean las moléculas, más baja será su velocidad media, y viceversa. La figura 14.7 ilustra esto: el pico en la curva para la molécula más pesada, O_2, ocurre a una velocidad mucho más baja que en la curva para la más ligera, He. Dado que las curvas no son simétricas alrededor de su máximo, la velocidad media de cada tipo de molécula es un poco mayor que la velocidad más común (que está en la cresta de la curva). También es evidente que las velocidades medias varían de unos cientos a unos miles de metros por segundo.

Ejercicio 14.2 Visión a través de gases

Explique por qué los gases son transparentes a la luz. (*Sugerencia:* podría remitirse al capítulo 8 además de usar algunos de los conceptos de esta sección.)

Ejercicio 14.3 La teoría cinético-molecular

Use la teoría cinético-molecular para explicar por qué la presión sube cuando se añaden más moléculas de gas a una muestra en un recipiente de volumen fijo a temperatura constante.

Ejercicio 14.4 Energías cinéticas moleculares

Ordene las siguientes sustancias gaseosas de menor a mayor energía cinética media de sus moléculas a 25 °C: Cl_2, H_2, NH_3, SF_6.

Ejercicio 14.5 Energías cinéticas moleculares

Utilizando la figura 14.7 como fuente de información, trace primero una gráfica de número de moléculas contra velocidad molecular para una muestra de helio a 25 °C. Ahora suponga que se añade al helio un número igual de moléculas de argón, también a 25 °C. ¿Qué aspecto tendría la curva de distribución para la mezcla de gases?

Ejercicio 14.6 Movimiento molecular

Suponga que compra dos globos llenos de helio del mismo tamaño aproximadamente, los lleva a casa y guarda uno de ellos en el congelador de su refrigerador, dejando el otro en su habitación. Después de unas horas saca el globo del congelador y lo compara con el otro. Con base en la teoría cinético-molecular, ¿qué diferencias esperaría ver (a) inmediatamente después de sacar el globo del congelador y (b) después de que el globo frío se calienta a la temperatura ambiente?

14.4 COMPORTAMIENTO DE LOS GASES Y LA LEY DE LOS GASES IDEALES

A lo largo de casi 200 años, se han estudiado los gases y las propiedades que todos ellos exhiben se han resumido en *leyes de los gases* que llevan el nombre de sus descubridores. Usando las variables presión, volumen, temperatura y cantidad (número de moles), podemos escribir tres ecuaciones distintas que predicen la forma en que se comportan los gases. Un gas que se comporta exactamente como describen estas leyes es un **gas ideal.** Muchos gases, sobre todo cuando las presiones son altas o las temperaturas son bajas, no se comportan del todo idealmente (Sección 14.8). Las tres leyes de los gases que se enuncian a continuación se pueden explicar en términos de la teoría cinético-molecular. Dado que estas leyes se pueden combinar en una sola ecuación con amplia aplicación (la ley de los gases ideales, que describiremos más adelante en esta sección), no es necesario recordar las ecuaciones de las leyes de los gases individuales. Sin embargo, estas relaciones son importantes porque nos ayudan a recordar cómo se comportan los gases.

Ley de Boyle *El volumen de un gas ideal varía inversamente con la presión aplicada cuando la temperatura y la cantidad son constantes.*

$$V \propto \frac{1}{P} \qquad \text{(Temperatura y cantidad constantes)}$$

Esta relación también puede escribirse como $PV =$ constante, donde el valor de la constante depende de la temperatura y de la cantidad del gas.

En términos de la teoría cinético-molecular, una reducción del volumen incrementa la presión porque hay menos espacio para que las moléculas del gas se muevan antes de chocar con las paredes del recipiente. Por tanto, hay más colisiones con las paredes. El resultado de estas colisiones es la presión sobre las paredes del recipiente, así que más colisiones son causa de mayor presión.

El problema de desafío conceptual PC-14.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ley de Charles *El volumen de un gas ideal varía directamente con la temperatura absoluta cuando la presión y la cantidad son constantes.*

$$V \propto T \qquad \text{(Presión y cantidad constantes.)}$$

Esta relación también puede escribirse como V = constante $\times$ T. El valor de esta constante depende de la presión y la cantidad del gas.

En términos de la teoría cinético-molecular, una mayor temperatura ocasiona mayor velocidad en el movimiento molecular (mayor energía cinética). Al tener mayor velocidad de movimiento, las moléculas chocan con mayor frecuencia contra las paredes del recipiente y cada colisión ejerce una fuerza mayor. Si el volumen se mantuviera constante, el resultado sería una presión más alta, pero para que la presión se mantenga constante el volumen del recipiente debe expandirse.

Ley de Avogadro *El volumen de un gas ideal varía directamente con la cantidad cuando la temperatura y la presión son constantes.*

$$V \propto n \qquad \text{(Temperatura y presión constantes.)}$$

Esta relación también puede escribirse como V = constante $\times$ n. El valor de esta constante depende de la temperatura y la presión.

En términos de la teoría cinético-molecular, incrementar el número de moléculas de gas con la misma energía cinética media (temperatura constante) incrementa el número de colisiones con las paredes del recipiente en una cantidad proporcional. Esto aumentaría la presión si el volumen se mantuviera constante. Si el volumen del recipiente puede expandirse, la presión se mantendrá constante.

Estas tres leyes de los gases se pueden combinar para dar una ley global de los gases que resume las relaciones entre las variables.

$$V \propto \frac{nT}{P}$$

Es importante señalar que no existe una ley correspondiente para los líquidos y los sólidos.

Para expresar esta proporcionalidad con una ecuación, empleamos una constante, R, conocida como **constante de los gases ideales.** La ecuación queda

$$V = R\frac{nT}{P}$$

y al reacomodarla da una ecuación conocida como **ley de los gases ideales.**

$$PV = nRT$$

La ley de los gases ideales predice correctamente la cantidad, presión, volumen y temperatura de muestras de la mayor parte de los gases a presiones de unas cuantas atmósferas o menos y a temperaturas muy por arriba de sus puntos de ebullición. La constante R se puede calcular a partir del hecho experimental de que a 0 °C y 1 atm el volumen de 1 mol de gas es de 22.414 L. (Esta temperatura y presión se llaman **temperatura y presión estándar [TPE]** y el volumen se denomina **volumen molar estándar.**) Si despejamos R de la ley de los gases ideales y sustituimos, tenemos

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(22.414\ \text{L})(1\ \text{atm})}{(1\ \text{mol})(273.15\ \text{K})} = 0.082057\ \text{L atm/mol K}$$

que generalmente se redondea a 0.0821 L atm/mol K.

La ley de los gases ideales puede servir para calcular P, V, n o T siempre que se conozcan tres de las cuatro variables y que las condiciones de temperatura y presión no sean extremas.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.3 Uso de la ley de los gases ideales

¿Qué volumen ocuparán 0.20 g de oxígeno a una presión de 1.0 atm y 20 °C?

Respuesta 0.15 L or 150 mL

Explicación Use la ley de los gases ideales, sustituya las cantidades conocidas, y despeje el volumen, V. Al usar $PV = nRT$ es recomendable tener todas las variables en las mismas unidades que la constante de los gases, $R = 0.0821$ L atm/mol K. Las temperaturas deberán estar en kelvins, la presión en atmósferas, el volumen en litros y la cantidad de gas en moles.

Comenzamos por convertir la masa de oxígeno en moles.

$$n_{\text{oxígeno}} = (0.20 \text{ g } O_2)\left(\frac{1 \text{ mol } O_2}{32.00 \text{ g } O_2}\right) = 0.00625 \text{ mol } O_2$$

Luego convertimos la temperatura en kelvin:

$$T = (20. + 273.15) \text{ K} = 293 \text{ K}$$

Ahora despejamos V en la ecuación de los gases ideales. El resultado estará en litros.

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.00625 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm/mol K})(293 \text{ K})}{1.0 \text{ atm}} = 0.15 \text{ L} = 150 \text{ mL}$$

Observe cómo las unidades se cancelan, y que la respuesta se da con dos cifras significativas porque la cantidad original de oxígeno se dio con dos dígitos y la presión se dio con dos dígitos.

Práctica de resolución de problemas 14.3

¿Qué volumen ocuparán 2.64 mol de N_2 a una presión de 0.640 atm y 31 °C?

La constante de los gases R apareció en los temas de cinética (← **pág. 530**) y equilibrio (← **pág. 593**), pero en unidades diferentes. Si P se mide en unidades estándar de pascales (kg/m·s^2) y V se mide en m^3, entonces R tiene el valor

$$R = \frac{(1.01325 \times 10^5 \text{ kg/m s}^2)(22.414 \times 10^{-3}\text{m}^3)}{(1 \text{ mol})(273.15 \text{ K})}$$
$$= 8.3145 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2 \text{ mol K}$$

Dado que 1 kg · m^2/s^2 is 1 J, la constante de los gases también es $R = 8.3145$ J/mol K.

¿Sabía que la constante de los gases podría utilizarse para definir una nueva escala de temperatura? El problema de desafío conceptual PC-14.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

En muchos cálculos que implican una muestra de gas en dos conjuntos de condiciones, es recomendable usar la ley de los gases ideales como sigue. Para dos conjuntos de condiciones (n_1, P_1, V_1 y T_1; n_2, P_2, V_2 y T_2), la ley de los gases se puede escribir como

$$R = \frac{P_1V_1}{n_1T_1} \quad \text{y} \quad R = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Puesto que en ambos conjuntos de condiciones el cociente es igual a R, podemos igualar los dos cocientes.

$$\frac{P_1V_1}{n_1T_1} = \frac{P_2V_2}{n_2T_2}$$

Cuando el número de moles de gas, n, es constante, esta ecuación se simplifica a lo que se conoce como **ley combinada de los gases:**

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.4 La ley combinada de los gases

Se usan globos llenos con helio para llevar instrumentos científicos a la parte alta de la atmósfera. Suponga que se lanza uno de esos globos en un día de verano en el que la temperatura cerca del suelo es de 22.5 °C y el barómetro marca 754 mm Hg. Si el volumen del globo es de 1.00×10^6 L al lanzarse, ¿qué volumen tendrá a una altura de 37 km, donde la presión es de 76.0 mm Hg y la temperatura es de 240. K?

Respuesta 8.05×10^6 L

Explicación Suponga que nada de gas escapa del globo. Así, sólo cambian *T*, *P* y *V*. Si usamos el subíndice 1 para denotar las condiciones iniciales (en el lanzamiento) y el subíndice 2 para denotar las condiciones finales (a 37 km de altura), tenemos

Condiciones iniciales:

$$P_1 = 754 \text{ mm Hg}, \qquad V_1 = 1.00 \times 10^6 \text{ L} \qquad \text{y} \qquad T_1 = (22.5 + 273.15) \text{ K}$$

Condiciones finales:

$$P_2 = 76.0 \text{ mm Hg} \qquad \text{y} \qquad T_2 = 240. \text{ K}$$

Si despejamos V_2 de la ley de los gases combinados obtenemos

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{(754 \text{ mm Hg})(1.00 \times 10^6 \text{ L})(240. \text{ K})}{(76.0 \text{ mm Hg})(295.6 \text{ K})} = 8.05 \times 10^6 \text{ L}$$

Así, el volumen es unas ocho veces mayor. El volumen aumentó porque la presión bajó. Por ello, los globos meteorológicos nunca se inflan totalmente antes de lanzarse; hay que dejar mucho espacio para que el helio pueda expandirse a grandes alturas.

Práctica de resolución de problemas 14.4

Se prepara una pequeña muestra de gas en el laboratorio y se ve que ocupa 21 mL a una presión de 710 mm Hg y una temperatura de 22.3 °C. La mañana siguiente la temperatura ha subido a 26.5 °C y la presión a 740 mm Hg. No ha escapado gas del recipiente. (a) ¿Qué volumen ocupa ahora la muestra de gas? (b) Suponga que la presión no cambia. ¿Qué volumen ocupa el gas a la nueva temperatura?

Comportamiento experimental presión-volumen de los gases (ley de Boyle)

Cuando inflamos un neumático con una bomba para bicicleta, el gas en la bomba se comprime a un volumen pequeño mediante la aplicación de presión. Esta propiedad se llama **compresibilidad.** En contraste con los gases, los líquidos y sólidos son muy poco compresibles.

Robert Boyle estudió la compresibilidad de los gases en 1661 virtiendo mercurio en un tubo con forma de J que contenía una muestra de gas atrapado. Cada vez que agregaba más mercurio, el volumen del gas atrapado disminuía (Figura 14.8). Las adiciones de mercurio aumentaban la presión sobre el gas y modificaban su volumen de forma predecible.

Si se usa una constante de proporcionalidad, la relación es

$$P = \text{una constante} \times \frac{1}{V} \qquad \text{o} \qquad PV = \text{una constante}$$

Los primeros químicos usaban mucho el mercurio para todo tipo de experimentos. Ahora se conocen bien las propiedades tóxicas del mercurio; es un veneno del sistema nervioso central y causa numerosos efectos tóxicos crónicos como pérdida de memoria. No debe usarse mercurio sin una ventilación adecuada y nunca debe permitirse que toque la piel.

Observe que esta última ecuación para la ley de Boyle se parece a la ecuación de los gases ideales.

Ley de Boyle:

$$PV = \text{una constante} \qquad \text{(cantidad y temperatura constantes)}$$
$$PV = nRT$$

Para una muestra de gas sometida a dos conjuntos de condiciones de presión y temperatura, la ley de Boyle se puede escribir como $P_1V_1 = P_2V_2$, que es un caso especial de la ley combinada de los gases.

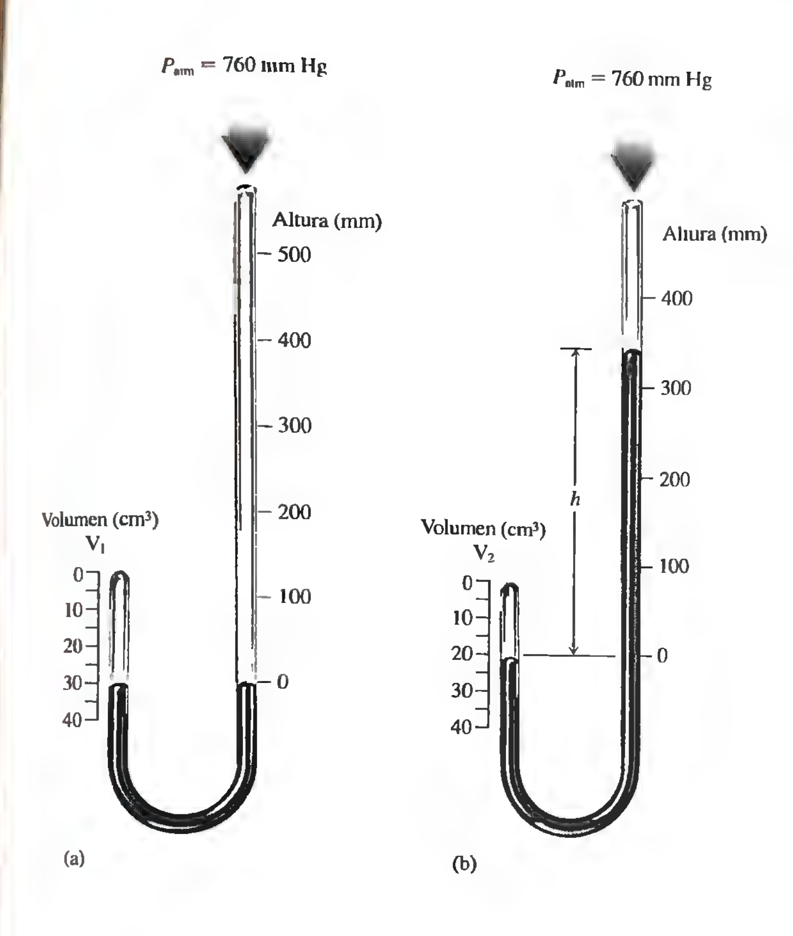


Figura 14.8 **Ley de Boyle.** El mercurio encierra un gas en un tubo con forma de J. (a) Cuando los niveles de mercurio son iguales en ambos lados de la J, la presión del gas es igual a la presión atmosférica. (b) Si se añade más mercurio, la presión atmosférica se suma a la presión de una columna de mercurio de altura h, donde $h = 340$ mm Hg. A esta presión más alta, el volumen del gas es menor, como predice la ley de Boyle. La temperatura se mantiene constante.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.5 Uso de la ley de Boyle

Suponga que tiene una muestra de gas que ocupa 100. mL a una presión de 3 atm. ¿Qué volumen ocupará este gas si la presión se reducea a 1 atm a la misma temperatura?

Respuesta 300. mL

Explicación Las condiciones dadas son $P_1 = 3$ atm, $P_2 = 1$ atm, $V_1 = 100.$ mL y V_2 es la incógnita. La relación inversa entre P y V nos dice que V_2 es mayor que V_1 porque P_2 es menor que P_1.

El valor de V_2 puede obtenerse reacomodando $P_1V_1 = P_2V_2$ para despejar V_2.

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{3 \text{ atm} \times 100. \text{ mL}}{1 \text{ atm}} = 300. \text{ mL}$$

Práctica de resolución de problemas 14.5

A una presión de 1 atm y cierta temperatura, una muestra de gas ocupa 400. mL. ¿Qué volumen ocupará el gas a la misma temperatura si la presión se reduce a 0.750 atm?

Retrato de un científico • *Jacques Alexandre Cesar Charles (1746–1823)*

El químico francés Charles fue famoso en su época principalmente por sus experimentos con globos. Los primeros vuelos fueron realizados por los hermanos Montgolfier en junio de 1783, quienes emplearon un gran globo esférico hecho de lino y papel, lleno de aire caliente. Sin embargo, en agosto de 1783 un grupo diferente, supervisado por Jacques Charles, intentó un enfoque distinto. Aprovechando sus recientes descubrimientos en el estudio de los gases, Charles decidió inflar el globo con hidrógeno. Puesto que este gas se escaparía fácilmente de una bolsa de papel (véase la Sección 14.3), Charles construyó una bolsa de seda recubierta con una solución que contenía caucho. Esta bolsa ahulada retenía bien el hidrógeno. Inflar la bolsa hasta su diámetro final tomó varios días y requirió casi 500 lb de ácido y 1000 lb de hierro para generar el gas. Una gran multitud observó el ascenso el 27 de agosto de 1783. El globo permaneció en el aire casi 45 minutos y recorrió unos 15 millas, pero cuando aterrizó en una aldea los habitantes se asustaron tanto que hicieron trizas el globo.

(Library of Congress)

Ejercicio 14.7 Visualización de la ley de Boyle

Muchos automóviles tienen amortiguadores de gas para mayor comodidad de los pasajeros. Si un automóvil de cuatro plazas es ocupado por cuatro jugadores de fútbol americano, describa lo que le pasa al gas de los amortiguadores en comparación cuando el automóvil está desocupado.

Comportamiento experimental temperatura-volumen de los gases (ley de Charles)

En 1787 Jacques Charles descubrió que el volumen de una cantidad fija de gas a presión constante aumenta al subir la temperatura. La figura 14.9 muestra cómo varían los volúmenes de dos muestras distintas de gas al cambiar la temperatura (a presión constante). Si las gráficas de volumen contra temperatura de diferentes gases se ex-

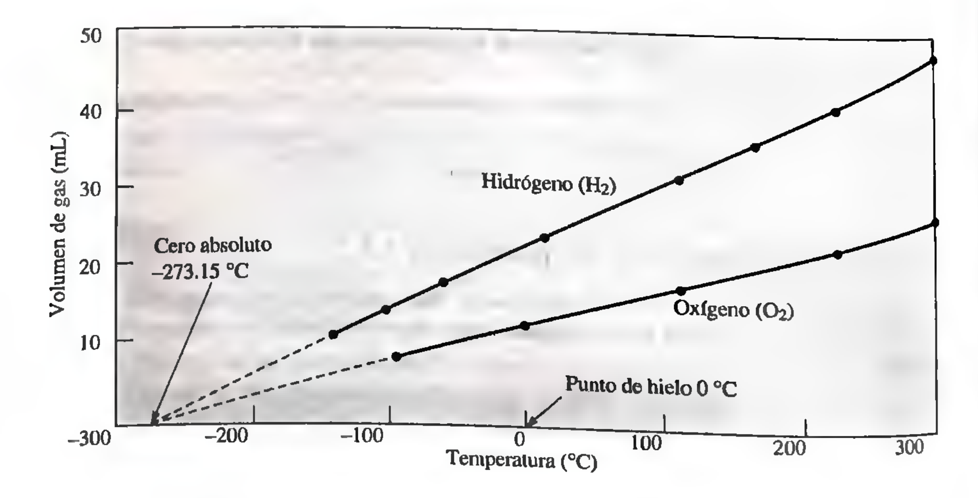


Figura 14.9 Ley de Charles. Los volúmenes de dos muestras distintas de gases disminuyen al bajar la temperatura (a presión constante). Estas curvas (como las de todos los gases) intersecan el eje de la temperatura alrededor de −273 °C.

tienden hacia temperaturas más bajas, todas llegan al volumen cero a la misma temperatura, −273.15 °C. A esa temperatura el volumen de cualquier gas sería aparentemente cero, pero esto no sucede porque todos los gases se licuan antes de llegar a ella.

En 1848 William Thompson, también conocido como Lord Kelvin, propuso que sería útil tener una escala de temperatura cuyo punto cero estuviera en − 273.15 °C. Esta escala de temperatura ha recibido el nombre de Kelvin y las unidades de la escala son los kelvin. El kelvin tiene el mismo tamaño que el grado Celsius y se ha adoptado como unidad estándar para la medición de temperatura (← *pág. 273*). Cuando se usa la escala de temperatura Kelvin, la relación volumen-temperatura, ahora conocida como ley de Charles, se convierte en: *el volumen de una cantidad fija de gas a presión constante es directamente proporcional a la temperatura absoluta.*

La escala de temperatura Kelvin también se conoce como escala de temperatura absoluta o escala de temperatura termodinámica.

Si escribimos la ley de Charles para cualquier gas en cantidad y presión constantes como V = una constante × T, donde T es la temperatura en kelvins, veremos su relación con la ecuación de los gases ideales.

Ley de Charles:

$$V = \text{una constante} \times T \qquad \text{(cantidad y presión constantes)}$$

$$V = \frac{nR}{P}T$$

Si conocemos el volumen, V_1, y la temperatura, T_1, de una muestra de gas, entonces su volumen, V_2, a alguna otra temperatura, T_2, y a la misma presión está dada por

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{(cantidad y presión constantes)}$$

Al usar las relaciones de las leyes de los gases las temperaturas *deben* expresarse en la escala absoluta, en kelvins. Por ejemplo, suponga que quiere usar la ley de Charles para calcular el nuevo volumen cuando 450.0 mL de un gas se enfrían de 60.0 °C a 20.0 °C, a presión constante. Primero, convertimos las temperaturas a kelvins sumando 273.15 a los valores Celsius: 60.0 °C se convierte en 333.2 K y 20.0 °C se convierte en 293.2 K. Si aplicamos la ley de Charles a los dos conjuntos de condiciones a presión constante,

$$V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{450.0 \text{ mL} \times 293.2 \text{ K}}{333.2 \text{ K}} = 396.0 \text{ mL}$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.6 Termómetros de gas

Gracias a la proporcionalidad entre temperatura y volumen, una muestra de gas a presión constante puede servir como termómetro. Cierta muestra de gas ocupa 100. mL a 25 °C. Si la presión se mantiene constante y la temperatura cambia, la muestra ocupa 175 mL. Calcule la temperatura final en kelvin y en grados Celsius.

Respuesta 521 K o 248 °C

Explicación Dado que el volumen del gas aumenta, podemos explicar este aumento por una temperatura final más alta. Comenzamos por convertir la temperatura inicial en kelvin.

$$T_1 = (25 + 273) \text{ K} = 298 \text{ K}$$

Las otras variables son V_1 = 100. mL y V_2 = 175 mL.
Ahora despejamos la temperatura final, T_2, de la relación de la ley de Charles:

$$T_2 = \frac{T_1V_2}{V_1} = \frac{(298 \text{ K})(175 \text{ mL})}{100. \text{ mL}} = 521 \text{ K o } 248 \text{ °C}$$

Práctica de resolución de problemas 14.6

Si una muestra de gas ocupa 236 mL a 31 °C, ¿qué volumen ocupará a 89 °C? La presión se mantiene constante.

Ejercicio 14.8 Visualización de la Ley de Charles

Considere una colección de moléculas de gas a cierta temperatura T_1. Ahora eleve la temperatura a T_2. Utilice las ideas de la teoría cinético-molecular para explicar por qué el volumen tendría que ser mayor si la presión se mantiene constante. ¿Qué es conveniente hacer para mantener el volumen constante si la temperatura aumenta?

Comportamiento experimental cantiddad-volumen de los gases (ley de Avogadro)

Es fácil imaginar que un volumen de un gas contiene cierto número de moléculas del gas. No es tan obvio que volúmenes iguales de varios gases diferentes contienen números iguales de moléculas. El desarrollo de esta idea se remonta a principios del siglo XIX.

En 1809 el científico francés Joseph Gay-Lussac (1778-1850) realizó algunos experimentos en los que midió los volúmenes de gases que reaccionaban entre sí para formar productos gaseosos. Él observó que, a temperatura y presión constantes, los volúmenes de gases que reaccionaban siempre estaban en *proporciones que eran números enteros pequeños*. Esto se conoce como la **ley de volúmenes en combinación**. Por ejemplo, la producción de 2 L de vapor de agua requiere la reacción de 2 L de H_2 con 1 L de O_2. Y la producción de 4 L de vapor de agua requiere la reacción de 4 L de H_2 con 2 L de O_2.

	$2\ H_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\longrightarrow$	$2\ H_2O(g)$
Experimento 1:	2 L		1 L		2 L
Experimento 2:	4 L		2 L		4 L

En 1811 Amedeo Avogadro sugirió que las observaciones de Gay-Lussac realmente indicaban que volúmenes iguales de todos los gases en las mismas condiciones de temperatura y presión contenían el mismo número de moléculas. En una escala molecular, si un volumen diminuto contenía sólo una molécula de un gas, un volumen dos veces mayor contendría dos moléculas, etcétera (Figura 14.10).

John Dalton (quien ideó la teoría atómica) se oponía denodadamente a las ideas de Avogadro, y nunca las aceptó. Tuvieron que pasar 50 años —mucho después de la muerte de Avogadro y Dalton— para que se aceptara generalmente la explicación de Avogadro de los experimentos de Gay-Lussac.

Lo que ahora se conoce como la ley de Avogadro dice que *el volumen de una muestra de gas, a una temperatura y presión dadas, es directamente proporcional a la cantidad del gas.*

$$V = \text{una constante} \times n$$

Compare este enunciado de la ley de Avogadro con la ley de los gases ideales, reacomodada para colocar las variables que no cambian dentro de la expresión constante.

Ley de Avogadro

$$V = \text{una constante} \times n \qquad \text{(a temperatura y presión constantes)}$$

$$V = \frac{RT}{P} \times n$$

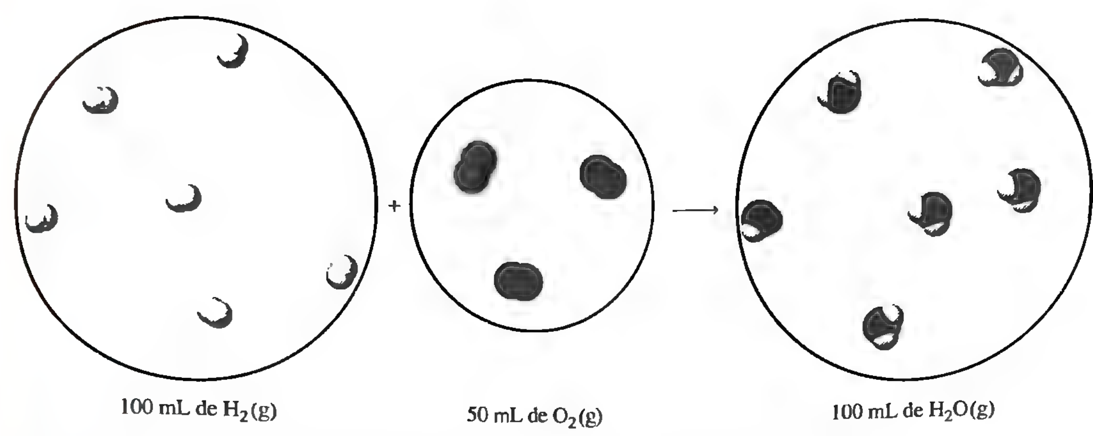


Figura 14.10 Ley de Gay-Lussac. Cuando se combinan gases a la misma temperatura y presión sus volúmenes están en proporciones de números enteros pequeños. Aquí, un volumen de $O_2(g)$, digamos 50 mL a 100 °C y 1 atm, se combina con dos volúmenes de $H_2(g)$ (100 mL) para dar dos volúmenes (100 mL) de vapor de agua también a 100 °C y 1 atm.

La ley de Avogadro establece, por ejemplo, que a temperatura y presión constantes, si el número de moles de gas se duplica, el volumen se duplica. También quiere decir que, a la misma temperatura y presión, la relación entre los volúmenes de dos cantidades de gas distintas es:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad \text{(a temperatura y presión constantes)}$$

Si conocemos cualesquiera tres variables de esta expresión, podremos calcular la cuarta.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.7 Uso de la ley de Avogadro

El monóxido de carbono arde en oxígeno para formar dióxido de carbono.

$$2\ CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

Si el volumen ocupado por el CO es de 400. mL a 40 °C y 1 atm, ¿qué volumen de O_2, a la misma temperatura y presión, se requerirá en la reacción?

Respuesta 200. mL de O_2

Explicación Queremos obtener el volumen de O_2, y la información dada es el volumen de CO a la misma temperatura y presión. Por tanto, el problema puede resolverse utilizando los coeficientes de reacción de 1 para O_2 y 2 para CO como relación de volúmenes.

$$\text{Volumen de } O_2 = 400.\ \text{mL de CO} \times \left(\frac{1\ \text{mL de } O_2}{2\ \text{mL de CO}}\right) = 200.\ \text{mL de } O_2$$

Práctica de resolución de problemas 14.7

El monóxido de nitrógeno (NO) se combina con oxígeno para formar dióxido de nitrógeno.

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$

Si usamos 1.0 L de oxígeno a 30.25 °C y 0.975 atm, ¿qué volumen de NO a la misma temperatura y presión se convertirá en NO_2?

Ejercicio 14.9 Diseño de un quemador de gas

El quemador de gas de una estufa u horno admite suficiente aire para que el gas metano pueda reaccionar totalmente con el oxígeno según la ecuación

$$CH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

El aire tiene una quinta parte de oxígeno por volumen. Tanto el aire como el metano se llevan a la flama haciéndolos pasar por pequeños tubos individuales. En comparación con el tubo del metano, ¿qué tanto más amplio tiene que ser el tubo del aire? Suponga que ambos gases están a la misma T y P.

Ejercicio 14.10 Inflado de globos

Usted infla con helio cien globos con volúmenes iguales a 23 °C y 748 mm Hg. El volumen total de los globos es de 168 L. Luego le dan 150 globos más del mismo tamaño y 41.8 g de gas He. La temperatura y presión no cambian. Determine con un cálculo si podrá inflar todos los globos con el He que le dieron.

Es importante recordar que las leyes de Boyle, Charles y Avogadro no dependen de la identidad del gas que se estudia. Estas leyes reflejan propiedades de todos los casos y por tanto deben depender del comportamiento de *cualesquier* átomos o moléculas gaseosos, sea cual sea su identidad.

Para resolver problemas de gases, puede escoger entre dos útiles ecuaciones.

- Si le dan tres de las variables P, V, n y T, y le piden el valor de la cuarta, use la ley de los gases ideales, $PV = nRT$.
- Si le dan un conjunto de condiciones para una muestra de gas y le piden una de las variables bajo un nuevo conjunto de condiciones, use la ley combinada de los gases y cancele las variables que no cambian.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

ley combinada de los gases (n constante)

Ejercicio 14.11 La ley de Avogadro y la teoría cinético-molecular

La ley de Avogadro nos dice que números iguales de dos tipos de moléculas distintos en recipientes distintos a la misma temperatura ejercen la misma presión si sus volúmenes son iguales. Utilizando moléculas de O_2 y de H_2 en su respuesta, explique esto con base en la teoría cinético-molecular.

Ejercicio 14.12 Predicción del comportamiento de los gases

Sugiera tres formas de reducir el volumen que ocupa una muestra de gas.

14.5 CANTIDADES DE GASES EN REACCIONES QUÍMICAS

La ley de volúmenes en combinación y la ley de los gases ideales hacen posible usar volúmenes en vez de masas o moles en cálculos basados en la estequiometría de una

reacción (← *pág. 180*). Considere la siguiente ecuación balanceada para la reacción entre carbono sólido y oxígeno gaseoso para dar dióxido de carbono gaseoso.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

Examinemos algunas de las preguntas que podrían hacerse acerca de esta reacción, en la que hay un reactivo gaseoso y un producto gaseoso. Al igual que en cualquier problema, hay que reconocer qué información se conoce y qué se necesita. Luego, hay que decidir qué relación vincula las dos cosas.

1. *¿Cuántos litros de CO_2 se producen a partir de 0.5 L de O_2?* La información que se conoce y que se necesita aquí son los dos volúmenes de gases, así que la ley de volúmenes en combinación nos lleva a la respuesta: 0.5 L de CO_2, porque la reacción indica que se forma un mol de CO_2 por cada mol de O_2 que reacciona; una proporción 1:1.
2. *¿Cuántos moles de O_2 se requieren para reaccionar totalmente con 4.0037 g de C?* Aquí la información conocida es la masa del reactivo sólido y la información requerida son los moles del reactivo gaseoso. La respuesta se obtiene de las relaciones estequiométricas entre reactivos y productos de la ecuación balanceada sin usar las leyes de los gases: 0.333 mol de O_2, porque 4.0037 g de C son 0.333 mol de C, y se requiere 1 mol de O_2 por cada 1 mol de C; una proporción 1:1.
3. *¿Qué volumen (en litros) de O_2 a TPE se necesita para reaccionar con 12.011 g de C?* Puesto que la información requerida es el volumen de un reactivo gaseoso, las leyes de volúmenes en combinación pueden llevar a la respuesta, pero primero hay que calcular el número de moles de carbono. *Respuesta:* 22.4 L de O_2, porque 12.011 g de C = 1 mol de C, que requiere 1 mol de O_2, y el volumen molar estándar de cualquier gas a TPE es de 22.4 L.
4. *¿Qué volumen (en litros) de O_2 a 747 mm Hg y 21 °C se requiere para reaccionar con 12.011 g de C?* Si nos damos cuenta de que 12.011 g de C = 1 mol de C y que se requerirá 1 mol de O_2, tendremos que usar la ley de los gases ideales para calcular el volumen que ocupa 1 mol de O_2 a la temperatura y presión dadas. *Respuesta:* Convertimos la temperatura a kelvin para obtener 294 K, y convertimos la presión en atmósferas para obtener 0.983 atm. Por último, usamos la ley de los gases ideales para calcular el volumen de oxígeno requerido.

$$V_{O_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{(1 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm/mol K})(294 \text{ K})}{0.983 \text{ atm}} = 24.5 \text{ L}$$

Figura 14.11 Destapacaños que contiene hidróxido de sodio y trozos de aluminio. Cuando se añade agua, el hidróxido ataca el aluminio y se produce hidrógeno gaseoso. *(C. D. Winters)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.8 Gases y estequiometría

Considere la reacción que ocurre en algunos productos destapacaños comerciales que contienen hidróxido de sodio y pequeños trozos de aluminio (Figura 14.11). Cuando la mezcla se vierte en un caño obstruido, la reacción que ocurre es

$$2\ Al(s) + 2\ NaOH(ac) + 6\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ NaAl(OH)_4(ac) + 3\ H_2(g)$$

El calor generado por la reacción ayuda al hidróxido de sodio a disgregar la grasa, y el gas hidrógeno que se genera agita la mezcla y hace que el caño se destape más rápidamente. Si se usan 6.5 g de Al y NaOH en exceso, ¿qué volumen de H_2 gaseoso, medido a 742 mm Hg y 22.0 °C, se produce?

Respuesta 8.9 L

Explicación El primer paso para resolver este problema es calcular el número de moles de Al con que contamos y luego calcular el número de moles de H_2 que se generan, utilizando los coeficientes de la ecuación balanceada. Una vez conocido el número de moles de H_2, el volumen se obtiene de la ley de los gases ideales, $PV = nRT$.

Cantidad de Al disponible:

$$6.5 \text{ g de Al} \times \left(\frac{1.0 \text{ mol de Al}}{277.0 \text{ g de Al}}\right) = 0.241 \text{ mol de Al}$$

Luego se calcula la cantidad de H_2 producida por el aluminio utilizando la relación molar de la ecuación balanceada.

Cantidad de H_2 esperada:

$$0.241 \text{ mol de Al} \times \left(\frac{3 \text{ mol de } H_2}{2 \text{ mol de Al}}\right) = 0.36 \text{ mol de } H_2$$

Ahora despejamos V de $PV = nRT$ y sustituimos valores para T, P y n. Al sustituir en la ecuación de los gases reacomodada, hay que asegurarse de que las unidades de P, V y T sean compatibles con las unidades de R. Esto significa que hay que convertir P en atmósferas.

$$P = (472 \text{ mm}) \times \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm}}\right) = 0.976 \text{ atm}$$

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.36 \text{ mol})(0.0821 \text{ L atm/mol K})(295.2 \text{ K})}{0.976 \text{ atm}} = 8.9 \text{ L}$$

Práctica de resolución de problemas 14.8

La azida de sodio (NaN_3) se usa para generar el nitrógeno gaseoso que infla las bolsas de aire de los automóviles durante un choque. La reacción es

$$2\, NaN_3(s) \longrightarrow 2\, Na(s) + 3\, N_2(g)$$

Si el volumen de una bolsa de aire es de 45.6 L a una presión de 835 mm Hg y una temperatura de 22.0 °C, ¿qué cantidad de NaN_3 se requeriría para generar todo este nitrógeno?

Bolsas de aire que se inflan frente a maniquíes en pruebas de colisiones. La fuerza que ejercen estas bolsas al inflarse ha causado la muerte de niños pequeños sentados en el asiento delantero. Los infantes siempre deben situarse en el asiento trasero de un automóvil equipado con bolsa de aire en el lado derecho. *(Saab Cars USA, Inc.)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.9 Ley de los gases, estequimetría y temperatura

El octano, C_8H_{18}, es uno de los hidrocarburos de la gasolina. En un motor de automóvil el octano se quema para producir CO_2 y H_2O. (a) ¿Qué volumen de oxígeno, que ingresa en el motor a 0.950 atm y 20 °C, se requiere para quemar 1.00 g de octano? (b) Suponiendo que la presión sigue siendo de 0.950 atm, ¿qué volumen se requeriría en un frío día de invierno en el que la temperatura es de −20. °C? La masa molar del octano es de 114.2 g/mol.

Respuesta (a) 2.77 L (b) 2.39 L

Explicación (a) Primero escriba la ecuación balanceada para la reacción de combustión.

$$2\, C_8H_{18}(\ell) + 25\, O_2(g) \longrightarrow 16\, CO_2(g) + 18\, H_2O(\ell)$$

Luego, calcule el número de moles de O_2 requeridos, utilizando el factor estequiométrico de 25 mol de O_2 a 2 mol de C_8H_{18}.

Cantidad de O_2 esperada:

$$1.00 \text{ g de } C_8H_{18} \times \left(\frac{1 \text{ mol de } C_8H_{18}}{114.2 \text{ g de } C_8H_{18}}\right) \times \left(\frac{25 \text{ mol de } O_2}{2 \text{ mol de } C_8H_{18}}\right) = 0.1095 \text{ mol de } O_2$$

Ahora, utilizando la ley de los gases ideales, calcule el volumen de oxígeno a 20 °C y 0.950 atm.

$$V_{O_2} = \frac{nRT}{P} = \frac{(0.1095 \text{ mol de } O_2)(0.8201 \text{ L atm/mol de K})(293 \text{ K})}{0.950 \text{ atm}} = 2.77 \text{ L}$$

(b) A −20. °C o 253 K, el mismo tipo de cálculo da

$$V_{O_2} = 2.39 \text{ L}$$

Puesto que el volumen de oxígeno (y por tanto de aire) que se requiere es significativamente menor si el tiempo es frío, muchos motores de gasolina viejos tienen un ahogador ("choke"): una válvula que limita el suministro de aire en tanto que el motor se calienta.

Práctica de resolución de problemas 14.9

Si realizó el experimento de estequiometría de Práctica química de la sección 5.2 (← *pág. 190*), observó la reacción entre el vinagre (solución de ácido acético) y el bicarbonato para hornear (hidrógeno carbonato de sodio) para generar dióxido de carbono gaseoso e inflar un globo. La ecuación iónica neta para la reacción de un ácido (← *pág. 148*) con el ion hidrógeno carbonato es

$$H^+(ac) + HCO_3^-(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Si hay mucho vinagre, ¿qué masa de $NaHCO_3$ se requiere para inflar un globo hasta un diámetro de 20 cm a la temperatura ambiente (20 °C)? Suponga que el globo es una esfera ($V = \frac{4}{3}\pi r^3$) y que, dado que el caucho está estirado, la presión dentro del globo es dos veces la presión atmosférica normal.

14.6 DENSIDAD Y MASAS MOLARES DE GASES

La densidad es masa por unidad de volumen (← *pág. 58*). Dado que el volumen de una muestra de gas (pero no su masa) varía con la temperatura y la presión, las densidades de los gases son en extremo variables. Sin embargo, una vez que se especifican T y P, la densidad de un gas puede calcularse con la ley de los gases ideales. Además, puesto que volúmenes iguales de gases a la misma T y P contienen números iguales de moléculas, las densidades de los diferentes gases son proporcionales a sus masas molares. Por ello, podemos usar las densidades experimentales de los gases para determinar sus masas molares.

Por ejemplo, podemos usar la ecuación de los gases ideales para calcular la densidad del helio a 25 °C y 0.750 atm. Si sustituimos el número de moles n por el cociente masa/masa molar (m/M) tenemos

$$PV = \frac{m}{M}RT$$

Al reacomodar obtenemos una expresión para la densidad (masa por unidad de volumen).

$$\text{Densidad} = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

$$\text{Densidad} = \frac{(0.750 \text{ atm})(4.003 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})} = 0.123 \text{ g/L}$$

Como puede verse en la ecuación anterior, la densidad de un gas es proporcional a su masa molar. Considere las densidades de los tres gases: He, O_2 y SF_6 (empleado como aislante en líneas de transmisión de alto voltaje). Si tomamos 1 mol de cada gas a 25 °C y 0.750 atm, las densidades son

Gas	Masa molar (g/mol)	Densidad (25 °C)
He	4.003	0.123 g/L
O_2	31.999	0.981 g/L
SF_6	146.06	4.48 g/L

Ejercicio 14.13 Cálculo de densidad de gases

Utilizando el método que se muestra en el texto, calcule la densidad de Cl_2 y de SO_2 a 25 °C y 0.750 atm. Luego calcule la densidad de Cl_2 a 35 °C y 0.750 atm, y la de SO_2 a 25 °C y 2.60 atm.

Ejercicio 14.14 Comparación de densidades

Exprese la densidad del He que se dio antes en gramos por mililitro (g/mL) y compare ese valor con la densidad del litio metálico (0.53 g/mL). La masa de un átomo de Li es sólo un poco mayor que la de un átomo de He. ¿Qué le dicen estas densidades acerca de qué tan juntos están los átomos de Li en comparación con los de He cuando los elementos están en su estado estándar? ¿Con cuál de los conceptos de la teoría cinético-molecular tiene que ver esta comparación?

Ejercicio 14.15 Densidades de mezclas de gases

Suponga que mezcla volúmenes iguales de dos gases, nitrógeno y oxígeno. ¿La densidad de la mezcla es mayor, menor o igual que la densidad del aire a la misma temperatura y presión?

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.10 Uso de la ley de los gases ideales para calcular masa molar

Una muestra de 0.100 g de un compuesto gaseoso con la fórmula CH_2F_2 ocupa 0.0470 L a 298 K y 755 mm Hg. Con base en esta información, calcule la masa molar del compuesto. Compare la masa molar calculada con la que se obtiene a partir de la fórmula.

Respuesta Masa molar de las leyes de los gases = 52.4 g/mol. Masa molar de los pesos atómicos = 52.02 g/mol.

Explicación Este problema es representativo de la medición en el laboratorio de la masa molar de un gas. Comience por organizar los datos.

$$V = 0.0470 \text{ L} \qquad P = 755 \text{ mm Hg} \qquad T = 298 \text{ K} \qquad n = ?$$

Luego, convierta la presión a atmósferas,

$$P = 755 \text{ mm Hg} \times \left(\frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ mm Hg}}\right) = 0.993 \text{ atm}$$

Ahora use la ley de los gases ideales para obtener n, el número de moles de gas,

$$n = \frac{PV}{RT}$$

Si coloca los valores conocidos en el miembro derecho de la ecuación tendrá

$$n = \frac{(0.993 \text{ atm})(0.0470 \text{ L})}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})} = 0.00191 \text{ mol}$$

Ya se sabe que la masa de la muestra es de 0.100 g, así que

$$\text{Masa molar} = \frac{m}{n} = \frac{0.100 \text{ g}}{0.00191 \text{ mol}} = 52.4 \text{ g/mol}$$

Por último, si sumamos los pesos atómicos de la fórmula CH_2F_2 obtendremos una masa molar de 52.02 g/mol, que es muy cercana a la que determinamos usando las leyes de los gases.

Práctica de resolución de problemas 14.10

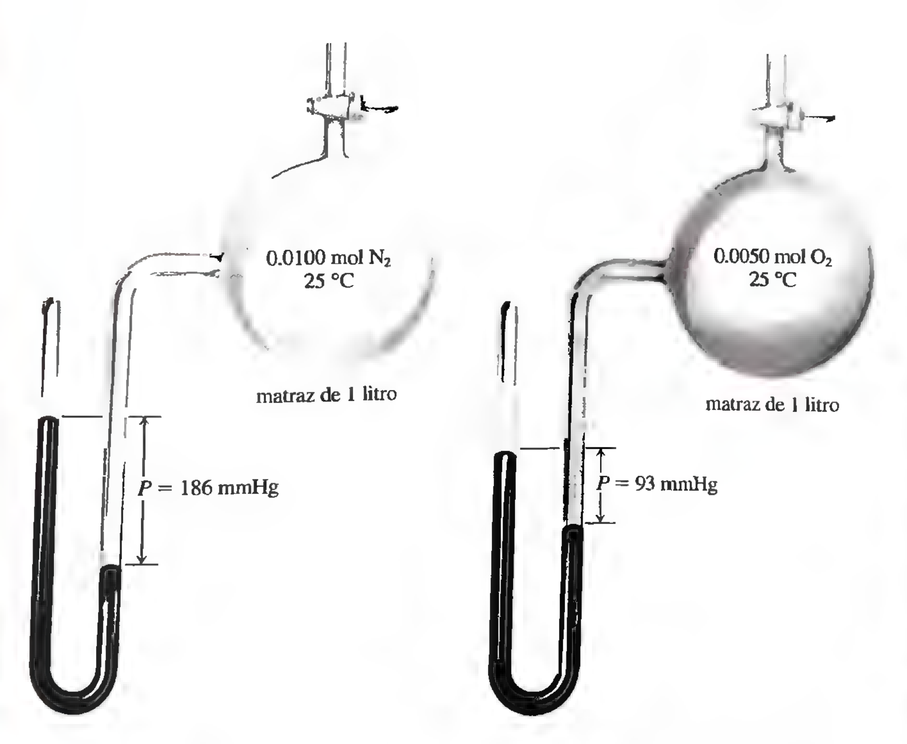
Un matraz de vidrio contiene 1.00 L de un gas a 0.850 atm y 20 °C. La densidad del gas es de 1.13 g/L. ¿Qué masa molar tiene el gas? ¿De qué gas se trata?

14.7 PRESIONES PARCIALES DE LOS GASES

Nuestra atmósfera es una mezcla de nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, vapor de agua y pequeñas cantidades de varios gases más (⇐ *pág. 614, Tabla 14.1*). Lo que llamamos presión atmosférica es la suma de las presiones que ejercen todos estos gases individuales. Lo mismo se cumple para cualquier otra mezcla de gases. Considere la mezcla de nitrógeno y oxígeno que se ilustra en la figura 14.12. La presión ejercida por la mezcla es igual a la suma de las presiones que ejercerían el nitrógeno solo y el oxígeno solo en el mismo volumen a la misma temperatura y presión. La presión de un gas en una mezcla de gases se denomina **presión parcial** de ese gas.

John Dalton fue el primero en observar que *la presión total ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los gases individuales de la mezcla.* Esta afirmación se conoce como la **ley de Dalton de las presiones parciales,** y es una consecuencia del hecho de que las moléculas de gas se comportan independientemente unas de otras. Por tanto, para los primeros tres componentes de nuestra atmósfera, el número total de moles es

$$n_{total} = n_{N_2} + n_{O_2} + n_{Ar}$$



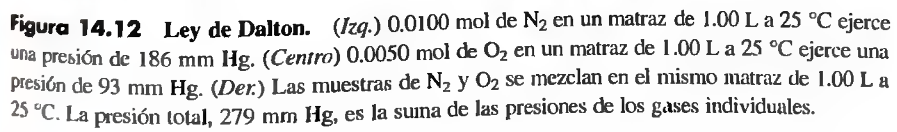


Figura 14.12 Ley de Dalton. (*Izq.*) 0.0100 mol de N_2 en un matraz de 1.00 L a 25 °C ejerce una presión de 186 mm Hg. (*Centro*) 0.0050 mol de O_2 en un matraz de 1.00 L a 25 °C ejerce una presión de 93 mm Hg. (*Der.*) Las muestras de N_2 y O_2 se mezclan en el mismo matraz de 1.00 L a 25 °C. La presión total, 279 mm Hg, es la suma de las presiones de los gases individuales.

TABLA 14.2 Porcentaje de moles y presiones parciales de los principales componentes del aire seco

Componente	Porcentaje de moles[1]	Presión parcial (atm a TPE)
Nitrógeno, N_2	78.084	0.78084
Oxígeno, O_2	20.946	0.20946
Argón, Ar	0.934	0.00934
Dióxido de carbono, CO_2	0.033	0.00033
Neón, Ne	0.002	0.00002
Helio, He	0.001	0.00001

[1]Porcentaje de moles es el número de moles de un compuesto dividido entre el número total de moles de gas y multiplicado por 100%.

Si sustituimos n en la ley de los gases ideales por n_{total}, la suma de los números de gases individuales, la ecuación se convierte en

$$P_{total}V = n_{total}RT$$

$$P_{total} = \frac{n_{total}RT}{V} = \frac{(n_{N_2} + n_{O_2} + n_{Ar})RT}{V}$$

Si expandimos el miembro derecho de esta ecuación y reacomodamos,

$$P_{total} = \frac{n_{N_2}RT}{V} + \frac{n_{O_2}RT}{V} + \frac{n_{Ar}RT}{V} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar}$$

La ley de Dalton dice que la presión ejercida por la atmósfera es la suma de las presiones debidas al nitrógeno, oxígeno, argón y demás componentes. Las cantidades P_{N_2}, P_{O_2} y P_{Ar} son las presiones parciales de los tres principales componentes de la atmósfera.

Podemos escribir un cociente de la presión parcial de uno de los componentes, A, de una mezcla de gases entre la presión total.

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A(RT/V)}{n_{total}(RT/V)}$$

Al cancelar términos en el miembro izquierdo de esta ecuación, obtenemos

$$\frac{P_A}{P_{total}} = \frac{n_A}{n_{total}}$$

El cociente de las presiones es igual al cociente de los moles del gas A entre el número total de moles. Este cociente (n_A/n_{total}) se llama **fracción molar** de A, y se denota con el símbolo X_A.

En la mezcla de gases que se ilustra en la figura 14.12, las fracciones molares del nitrógeno y el oxígeno son

$$X_{N_2} = \frac{0.010 \text{ mol } N_2}{0.010 \text{ mol } N_2 + 0.0050 \text{ mol } O_2} = 0.67$$

$$X_{O_2} = \frac{0.0050 \text{ mol } O_2}{0.010 \text{ mol } N_2 + 0.0050 \text{ mol } O_2} = 0.33$$

Puesto que estos dos gases son los únicos componentes de la mezcla, la suma de las dos fracciones molares debe ser 1:

$$X_{N_2} + X_{O_2} = 0.67 + 0.33 = 1.00$$

Una aplicación interesante de las presiones parciales es la composición de la atmósfera para respirar en sumergibles de mar profundo. Si aire normal a una presión de 1 atm, con una fracción molar de oxígeno de 0.21, se comprime a 2 atm, la presión parcial del oxígeno será de aproximadamente 0.4 atm. Presiones parciales de oxígeno tan altas son tóxicas, por lo que es preciso añadir un gas de dilución para bajar la presión parcial del oxígeno a un valor cercano al normal. El nitrógeno podría parecer una opción lógica porque es el gas de dilución en la atmósfera. El problema es que el nitrógeno es más o menos soluble en la sangre y a concentraciones elevadas causa *narcosis por nitrógeno*, una condición similar a la intoxicación con alcohol.

El helio es mucho menos soluble en la sangre y por tanto es un buen sustituto del hidrógeno en una atmósfera para inmersión profunda. Sin embargo, el uso de helio tiene un par de efectos secundarios interesantes. Como los átomos de He, en promedio, se mueven con mayor rapidez que los átomos de nitrógeno, más pesados, a la misma temperatura (***pág. 618, Figura 14.7***), chocan con la piel de los buzos más frecuentemente que lo harían los de nitrógeno y por ello se llevan la energía térmica de forma más eficiente. Esto hace que los buzos se quejen de sentir frío al respirar la mezcla de helio/oxígeno.

Otro efecto secundario de respirar helio es que produce voces chillonas. Esto sucede porque las cuerdas vocales vibran con velocidad mayor en una atmósfera menos densa que el aire, y el tono de la voz sube.

Explorador submarino. Algunos sumergibles de mar profundo como éste usan una atmósfera de oxígeno y helio para sus ocupantes. *(Photo Researchers, Inc.)*

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 14.11 Cálculo de presiones parciales

El halotano ($C_2HBrClF_3$) es un anestésico quirúrgico de uso común que se administra por inhalación (Figura 14.13). ¿Qué presión parcial tiene cada gas si 15.0 g de halotano gaseoso se mezclan con 22.6 g de oxígeno y la presión total es de 862 mm Hg? La masa molar de halotano es de 197.4 g.

Respuesta $P_{halotano} = 83.8$ mm Hg;

$P_{O_2} = 778$ mm Hg

Explicación Primero calcule los moles de cada gas, y luego las fracciones molares.

$$\textbf{Moles de } C_2HBrClF_3\textbf{:}\ 15.0\ g \times \left(\frac{1\ \text{mol de } C_2HBrClF_3}{197.4\ g}\right) = 0.0760\ \text{mol de } C_2HBrClF_3$$

$$\textbf{Moles de } O_2\textbf{:}\ 22.6\ g \times \left(\frac{1\ \text{mol de } O_2}{32.00\ g}\right) = 0.706\ \text{mol de } O_2$$

$$\textbf{Fracción molar de } C_2HBrClF_3 = \frac{0.0760\ \text{mol de } C_2HBrClF_3}{0.782\ \text{mol en total}} = 0.0972$$

Puesto que la suma de las dos fracciones molares debe ser 1.000, la fracción molar del O_2 es de 0.903.

$$X_{halotano} + X_{O_2} = 1.000$$
$$0.0972 + X_{O_2} = 1.000$$
$$X_{O_2} = 0.903$$

Por último, calcule la presión parcial de cada gas.

$$P_{halotano} = 0.0972 \times P_{total} = 0.0972 \times (862\ \text{mm Hg}) = 83.8\ \text{mm Hg}$$
$$P_{O_2} = 0.903 \times P_{total} = 0.903 \times (862\ \text{mm Hg}) = 778\ \text{mm Hg}$$

Figura 14.13 Múltiple para mezclar gases en anestesia Un anestesiólogo usa este equipo para preparar una mezcla de gases que mantenga al paciente inconsciente durante una operación. Con un mezclado apropiado, el gas anestésico puede añadirse lentamente a la mezcla para respiración. Hacia el final de la operación, el gas anestésico puede sustituirse por aire con composición normal, o por oxígeno puro. *(C.D. Winters)*

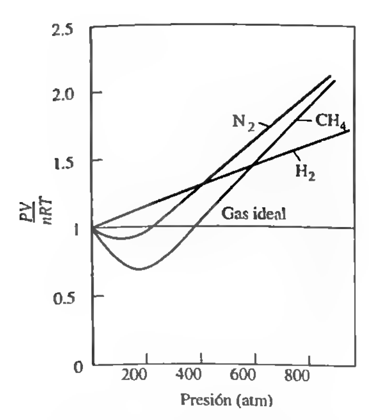


Figura 14.14 Comportamiento no ideal de los gases reales en comparación con el de un gas ideal. A todas las presiones el cociente PV/nRT es 1 para un gas ideal.

Práctica de resolución de problemas 14.11

Una mezcla de 7.0 g de N_2 y 6.0 g de H_2 se encierra en un reactor de 5.0 L a 500 °C. Suponga que no ha ocurrido reacción todavía y calcule la presión total. Luego calcule la fracción molar y la presión parcial de cada gas.

Ejercicio 14.16 Cálculo de las presiones parciales

¿Qué sucede con la presión parcial de cada gas de una mezcla cuando el volumen se reduce (a) al bajar la temperatura o (b) al aumentar la presión total?

14.8 EL COMPORTAMIENTO DE LOS GASES REALES

A presiones de unas cuantas atmósferas o menos y temperaturas muy por arriba del punto de ebullición de la sustancia, la ley de los gases ideales predice las presiones, volúmenes, temperaturas y cantidades del aire y muchos otros gases con gran exactitud. Sin embargo, a presiones mucho más altas o temperaturas mucho más bajas, la ley no se obedece en forma tan estricta. Como se muestra en la figura 14.14 para el metano, CH_4, el cociente PV/nRT (que debería ser igual a 1) en un principio es inferior a 1 y después rebasa considerablemente este valor al aumentar la temperatura. No se muestra en la figura, pero a temperaturas más bajas, el valor del cociente es mucho menor a 1. Esta falla de la ley de los gases ideales se presenta con todos los gases a temperaturas justo por encima de su punto de ebullición y a presiones muy altas.

Puesto que $PV = nRT$, si dividimos ambos miembros de la ecuación entre nRT tenemos $\frac{PV}{nRT} = 1$.

A temperatura y presión estándar (TPE), el volumen que ocupa una sola molécula es muy pequeño en relación con la porción que ocupa del volumen total del gas. Recuerde que hay 6.02×10^{23} moléculas en un mol, y que un mol de gas ocupa cerca de 22.4 L (22.4×10^{-3} m^3) a TPE (← *pág. 620*). El volumen, V, dentro del cual puede moverse cada molécula está dado por

$$V = \frac{22.4 \times 10^{-3}\ \text{m}^3}{6.02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}} = 3.72 \times 10^{-26}\ \text{m}^3/\text{molécula}$$

El volumen de una esfera está dado por $\frac{4}{3}\pi r^3$. Si despejamos r,

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = \sqrt[3]{\frac{3(3.72 \times 10^{-26}\ \text{m}^3)}{4(3.14)}} = 2.11 \times 10^{-9}\ \text{m} = 2110\ \text{pm}$$

Si suponemos que este volumen es una esfera, el radio r de la esfera es de unos 2000 pm. El radio de la molécula de gas más pequeña, el átomo de helio, es de 31 pm (← *pág. 334*), así que un átomo de helio dispone a su alrededor de un espacio para moverse similar al que un guisante tiene dentro de un balón de baloncesto. Suponga ahora que la presión se incrementa considerablemente, a 1000 atm. El volumen disponible para cada molécula es ahora una esfera con un radio de sólo unos 200 pm, lo que significa que la situación ahora es como la de un guisante dentro de una esfera un poco mayor que una pelota de ping-pong. El volumen que ocupan las moléculas de gas mismas, relativo al volumen de la esfera, ya no es insignificante. Esto viola el primer concepto de la teoría cinético-molecular. Esta teoría y la ley de los gases ideales se ocupan del volumen dentro del cual las moléculas pueden moverse, no del volumen de las moléculas mismas. Sin embargo, el volumen medido del gas debe incluir ambos. Por tanto, a presiones muy altas, el volumen medido será mayor que el predicho por $PV = nRT$, y el valor de PV/nRT es mayor que 1.

Las atracciones entre las moléculas (← *pág. 423*) hacen que PV/nRT sea menor que el valor ideal de 1 a bajas temperaturas y presiones ordinarias. Considere una molécula de gas que está a punto de chocar con la pared de un recipiente, como se muestra en la figura 14.15. La teoría cinético-molecular supone que las otras moléculas no ejercen fuerzas sobre esta molécula, pero en realidad sí existen tales fuerzas (← *pág. 423*). Esto significa que cuando una molécula está a punto de chocar con la pared

casi todas las demás moléculas están más lejos de la pared y por tanto atraen a la molécula en dirección opuesta a la de la pared. Esto hace que la molécula choque con menos fuerza: la colisión es más suave de lo que sería si no hubiera atracción entre las moléculas. Al ser más suaves todas las colisiones con la pared, la presión es menor que la predicha por la ley de los gases ideales, y PV/nRT es menor que 1. Al aumentar la presión, las moléculas se acercan más y las atracciones entre ellas son más fuertes, lo que hace que la desviación respecto al comportamiento ideal sea mayor.

Cuanto más baja es la temperatura, mayor es la desviación respecto al comportamiento ideal. A temperaturas más bajas las moléculas se mueven más lentamente y, en promedio, su energía cinética es menor. La energía potencial que es resultado de la atracción entre las moléculas se vuelve comparable con la energía cinética promedio de las moléculas a bajas temperaturas; esto causa una reducción significativa en la presión observada.

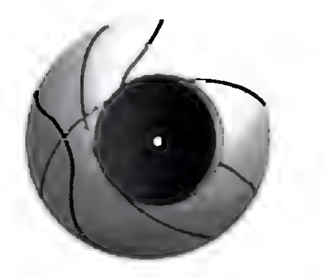
Figura 14.15 Comportamiento de un gas no ideal. Una molécula de gas choca con las paredes de un recipiente con menos fuerza a causa de las fuerzas de atracción entre ella y sus vecinas.

Ejercicio 14.17 Errores causados por desviaciones respecto al comportamiento de gas ideal

En el ejemplo 14.10 (*pág. 633*) la masa molar que se calculó al aplicar la ley de los gases ideales fue un poco mayor que la calculada usando pesos atómicos. Esto significa que el número de moles, *n*, debe haber sido demasiado pequeño. Examine la explicación del ejemplo 14.10 y explique por qué el número de moles es menor que el que debería ser.

14.9 SUSTANCIAS DE LA ATMÓSFERA

Es posible utilizar el comportamiento no ideal de los gases para obtener gas licuado reduciendo la temperatura y aumentando la presión. En estas condiciones, las fuerzas de atracción entre las moléculas son suficientes para que se condensen del vapor al líquido. Luego, los componentes líquidos pueden separarse por destilación. Antes de poder obtener oxígeno y nitrógeno puros del aire, es preciso eliminar el vapor de agua y el dióxido de carbono. Esto generalmente se hace preenfriando el aire por refrigeración o utilizando gel de sílice (partículas de SiO_2 con área superficial muy grande) para absorber el agua, y cal (CaO) para absorber el dióxido de carbono. Después, el aire se comprime a una presión 100 veces mayor que la atmosférica normal, se enfría a temperatura ambiente, y se le permite expandirse hacia una cámara. Esta expansión produce un efecto de enfriamiento (el *efecto Joule-Thompson*) porque se requiere energía para vencer las fuerzas intermoleculares a medida que las moléculas se separan. El gas en expansión absorbe energía cinética del movimiento de sus propias moléculas, lo que enfría al gas. Si esta expansión se repite y se controla debidamente, el aire se enfría hasta el punto de licuefacción (Figura 14.16). La temperatura del aire líquido suele ser mucho menor que los puntos de ebullición normales del nitrógeno (−195.8 °C), el oxígeno (−183 °C) y el argón (−189 °C). Luego se permite que el aire líquido se vaporice parcialmente otra vez y, puesto que el N_2 es más volátil que el O_2 o el Ar (N_2 tiene un punto de ebullición más bajo), el líquido se enriquece en O_2 y Ar. Este proceso, llamado *proceso Linde*, produce nitrógeno de alta pureza (> 99.5%) y oxígeno con una pureza del 99.5%. Un procesamiento ulterior produce Ar y Ne (p. ej. −246 °C) puros.



Vista recortada de un guisante dentro de un balón de baloncesto y una pelota de ping-pong. Los volúmenes dentro de los cuales el guisante puede moverse dentro de las dos esferas corresponden aproximadamente a los volúmenes relativos en que las moléculas de los gases pueden moverse sin chocar con una vecina a TPE (el balón de baloncesto) y cuando la presión se aumenta a 1000 atm (la pelota de ping-pong).

Oxígeno

Casi todo el oxígeno que se produce por la fraccionación del aire líquido se utiliza en la fabricación de acero, aunque una parte se usa en la propulsión de cohetes (para oxidar hidrógeno) y en reacciones de oxidación controlada de otros tipos. El oxígeno líquido (LOX) se puede transportar y almacenar a su temperatura de ebullición

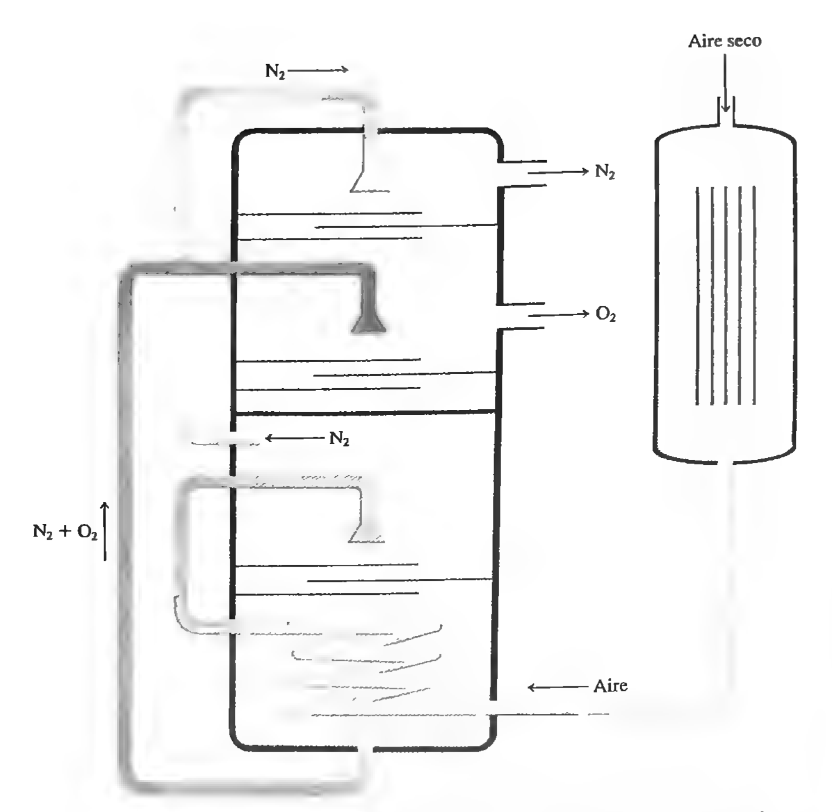


Figura 14.16 Diagrama de una columna para la destilación fraccionada de aire líquido. Primero se enfría aire seco hasta que se licua en la cámara inferior. Parte de los vapores de nitrógeno, cuyo punto de ebullición es más bajo, salen de la cámara y pasan a la cámara superior. El líquido que queda es más rico en oxígeno y se bombea a la cámara superior donde se vaporiza el nitrógeno que queda. Si este proceso se repite muchas veces el nitrógeno se separa del oxígeno.

Tanque de oxígeno líquido.
(C.D. Winters)

de −183 °C a presión atmosférica. Las sustancias tan frías como el LOX se llaman **criógenos** (del griego *kryos*, que significa "helado"). Los criógenos representan riesgos especiales porque el contacto con ellos produce congelación instantánea, y los materiales estructurales como plásticos, empaques de caucho y algunos metales se vuelven quebradizos y sufren fracturas con facilidad a estas temperaturas. A pesar de su temperatura tan baja, el oxígeno líquido puede acelerar las reacciones de oxidación hasta el punto de hacerlas explosivas a causa de la alta concentración de oxígeno. Por ello, debe impedirse el contacto entre el oxígeno líquido y las sustancias que se encienden y arden en el aire.

Los recipientes criogénicos especiales que contienen oxígeno líquido cuentan con botellas con paredes al vacío similares a las que se usan en termos para llevar sopa o café calientes. Estos recipientes pueden verse afuera de los hospitales o complejos industriales, en autopistas y ferrocarriles, y hasta en trasatlánticos.

Ejercicio 14.18 Vaporización de gases licuados

Una botella criogénica contiene 5.0 L de oxígeno líquido que tiene una densidad de 1.41 g/mL. ¿Qué volumen ocupará este oxígeno a TPE si se le permite entrar en ebullición?

Nitrógeno

El nitrógeno líquido también es un criógeno que tiene usos en medicina (criocirugía); por ejemplo, para enfriar un área de la piel antes de extirpar una verruga u otro tejido indeseable o patógeno. Al ser tan poco reactivo químicamente, el nitrógeno se usa como atmósfera inerte en aplicaciones como la soldadura, y el nitrógeno líquido es una fuente cómoda de grandes volúmenes del gas. A causa de su baja temperatura y reactividad, el nitrógeno líquido se usa ampliamente en la preparación y conservación durante el transporte de alimentos congelados. Los recipientes con atmósfera de nitrógeno, como algunos carros de ferrocarril o camiones, presentan riesgos porque contienen muy poco (o nada de) oxígeno para sostener la vida, y algunos trabajadores han muerto al entrar en tales áreas sin un equipo de respiración que suministre oxígeno.

El nitrógeno, junto con el fósforo y el potasio, son nutrimentos primarios de las plantas. Aunque casi todas las plantas están bañadas por una atmósfera que contiene abundante nitrógeno, no pueden usar el aire directamente como fuente de este vital elemento. La fijación de nitrógeno (⇐ *pág. 344*) es el proceso de convertir el nitrógeno atmosférico en compuestos que pueden disolverse en agua, absorberse por las raíces de las plantas y asimilarse en los tejidos vegetales (Figura 14.17). Por mucho, el principal uso actual del nitrógeno es en el proceso Haber-Bosch (⇐ *pág. 596*) en el que se combina con hidrógeno para formar amoniaco. La mayor parte de las plantas crecen bien en suelos ricos en nitratos, pero muchas plantas que crecen en los pantanos, donde escasean los materiales oxidados, pueden usar formas reducidas de nitrógeno como el ion amonio. El ion nitrato es la forma más oxidada del nitrógeno combinado, y el ion amonio es la forma más reducida.

La Naturaleza fija nitrógeno a gran escala de dos maneras. En el primer método, el nitrógeno se oxida en condiciones muy energéticas, como en la descarga de un rayo (o, en menor grado, en un incendio). La reacción inicial, que ocurre en la atmósfera, es la reacción del nitrógeno y el oxígeno para formar monóxido de nitrógeno, NO, un gas incoloro y reactivo:

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$$

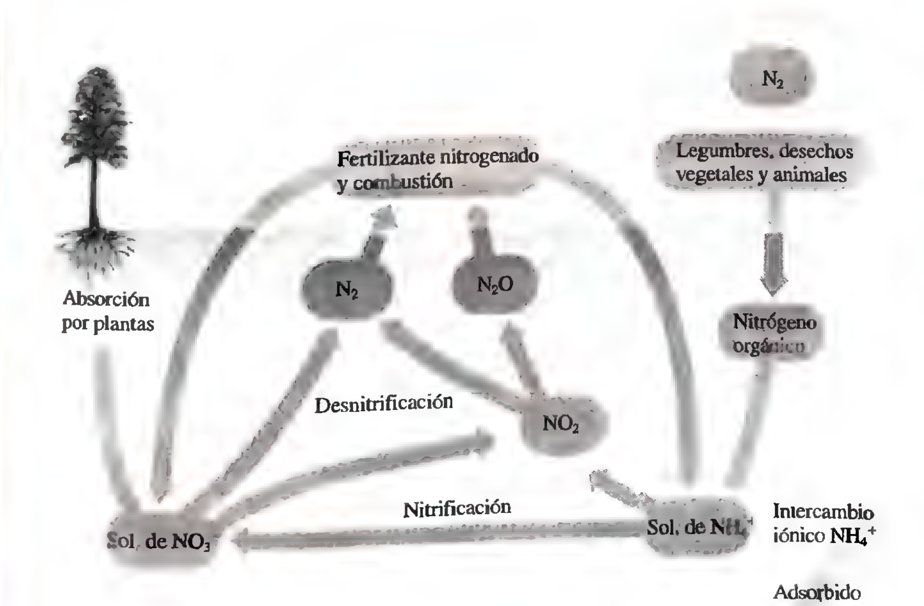
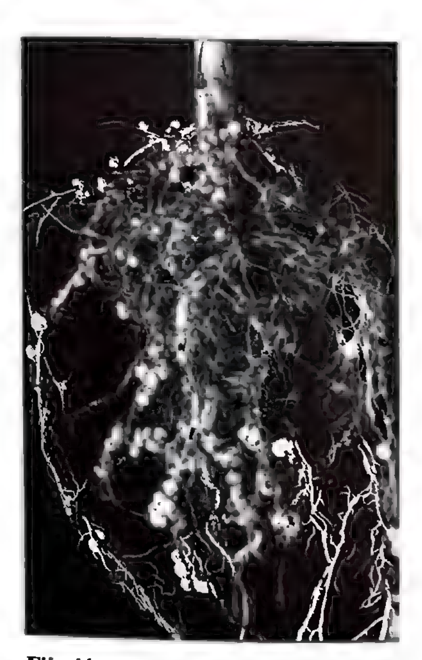


Figura 14.17 Caminos del nitrógeno.

Nitrógeno líquido. El nitrógeno líquido es tan frío que de inmediato hierve cuando entra en contacto con cualquier objeto a temperatura ambiente. *(C.D. Winters)*

Algunas especies de nitrógeno ordenadas de mayor a menor número de oxidación del nitrógeno (⇐ *pág. 164*): NO_3^-, NO_2, NO_2^-, NO, N_2O, N_2, NH_4^+.



Fijación de nitrógeno. Nódulos de raíces que contienen colonias de bacterias *Rhizobium* fijadoras de nitrógeno. Éstas fijan nitrógeno de la atmósfera y lo proporcionan a la planta. *(David M. Dennis/Tom Stack & Associates)*

Nombres de los óxidos de nitrógeno. Los nombres comunes entre paréntesis se usan mucho al hablar de contaminación del aire.

N_2O monóxido de dinitrógeno (óxido nitroso)
NO monóxido de nitrógeno (óxido nítrico)
NO_2 dióxido de nitrógeno
N_2O_4 tetróxido de dinitrógeno
N_2O_5 pentóxido de dinitrógeno

Un alemán, Hellriegel, demostró en 1886 que las plantas leguminosas como la alfalfa, judías (frijol) y soya "fijan" el nitrógeno.

Una vez formado, el monóxido de nitrógeno se oxida fácilmente en el aire a dióxido de nitrógeno, NO_2, que se disuelve en agua para formar ácido nitroso, HNO_2, y ácido nítrico, HNO_3:

$$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$$
$$H_2O(\ell) + 2\ NO_2(g) \longrightarrow \underset{\text{ácido nitroso}}{HNO_2(ac)} + \underset{\text{ácido nítrico}}{HNO_3(ac)}$$

Estos ácidos se disuelven fácilmente en la lluvia, las nubes o la humedad de los suelos y así aumentan la concentración de nitratos en los suelos. También contribuyen a la formación de la lluvia ácida (Sección 17.10).

En el segundo método de fijación de nitrógeno, bacterias que viven en las raíces de plantas llamadas *leguminosas* convierten el nitrógeno atmosférico en amoniaco. Esta compleja serie de reacciones depende de la catálisis enzimática. En condiciones ideales, la fijación por leguminosas puede añadir más de 100 lb de nitrógeno a un acre de terreno en una temporada de cultivo.

Gases nobles

En Estados Unidos cada año se separan de la atmósfera cerca de 250,000 toneladas de argón, el más abundante de los gases nobles. La mayor parte del argón se usa para proveer atmósferas inertes para procesos metalúrgicos a altas temperaturas. Si no se excluye el aire de esos procesos, se forman óxidos indeseables de los metales calientes. Algo de argón se usa también como gas interno de bombillas incandescentes de "larga duración". Al ser un gas inerte, el argón no reacciona con el filamento caliente, pero sí aumenta la presión total del gas dentro de la bombilla. El aumento en la presión reduce la tendencia del filamento a vaporizarse, y prolonga la vida del filamento. Si se usara un gas como el oxígeno, el filamento, hecho de tungsteno metálico, se oxidaría rápidamente a altas temperaturas.

Cantidades relativamente pequeñas de neón, kriptón y xenón se recuperan del aire para fines comerciales. Si bien el neón es el que se usa en mayor cantidad, los tres se emplean en los anuncios "de neón". El xenón, que se disuelve fácilmente en la sangre, actúa como anestésico inhalado de manera parecida al gas hilarante, el monóxido de dinitrógeno (N_2O).

El helio se obtiene de los pozos de gas natural, donde está presente en concentraciones de hasta 7% por volumen del gas natural. El helio se usa en atmósferas inertes, sobre todo en soldadura. El helio líquido, con punto de ebullición de −268.9 °C, se usa como refrigerante cuando se usan temperaturas extremadamente bajas.

Ejercicio 14.19 Producción anual de argón

Utilizando la cantidad de argón que se aísla anualmente, según el texto, calcule su volumen a TPE.

14.10 REACCIONES QUÍMICAS EN LA ATMÓSFERA

Las moléculas de la atmósfera se mueven continuamente y chocan unas con otras, como describe la teoría cinético-molecular. A temperaturas ordinarias, casi ninguna de las colisiones logra producir una reacción química (⇐ *pág. 528*). Sin embargo, la atmósfera está bañada por un flujo constante de fotones de luz durante el día, y la absorción de luz por estas moléculas en la atmósfera puede causar reacciones, llamadas **reacciones fotoquímicas,** que de otra manera no ocurrirían a las temperaturas atmosféricas normales. Estas reacciones fotoquímicas desempeñan un papel importante en la determinación de la composición de la atmósfera misma y en la suerte que corren muchas especies químicas que contribuyen a la contaminación del aire.

El dióxido de nitrógeno (NO_2) es una de las especies más activas fotoquímicamente en la atmósfera. Cuando una molécula de NO_2 absorbe un fotón de luz, $h\nu$, la molécula se eleva a un nivel de energía más alto; se convierte en una **molécula electrónicamente excitada,** lo cual se denota con un asterisco (*).

$$NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} NO_2^*(g)$$

Esta molécula excitada podría reemitir rápidamente un fotón de luz, o podría disgregarse para formar otras dos especies: una molécula de monóxido de nitrógeno (NO) y un átomo de oxígeno (O).

$$\cdot NO_2^*(g) \longrightarrow \cdot NO(g) + \cdot O \cdot (g)$$

El átomo de oxígeno contiene dos electrones no apareados; tiene una configuración electrónica de $[He]2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$.

La molécula de NO_2, la de NO y el átomo de oxígeno son ejemplos de especies muy reactivas, llamadas radicales libres, que contienen electrones no apareados (lo que se representa con · junto a sus fórmulas (⇐ *pág. 369*).

Algunos radicales libres, como el átomo de oxígeno, son tan reactivos que reaccionan con otras especies casi de inmediato. Otros, como la molécula de NO_2, no son tan reactivos y pueden existir durante largo tiempo. Casi todos los radicales son muy reactivos y de corta vida. Una molécula de acetaldehído, CH_3CHO, por ejemplo, absorbe un fotón y se divide en dos para formar dos radicales. Esto se llama **reacción de fotodisociación.**

Recuerde que las estructuras de puntos de Lewis de algunas moléculas sencillas como NO y NO_2 tienen electrones no apareados (⇐ ***pág. 369***).

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H\,(g) \xrightarrow{h\nu} \cdot CH_3(g) + \cdot\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H\,(g)$$

radical metilo — radical formilo

El radical metilo podría reaccionar con otro radical metilo para formar etano,

$$H_3C\cdot \; + \; \cdot CH_3 \longrightarrow CH_3CH_3$$

y el radical formilo podría reaccionar con una molécula de oxígeno para formar un radical hidroperoxilo, $\cdot OOH$, y una molécula de CO.

$$\cdot\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H\,(g) + O_2(g) \longrightarrow CO(g) + HOO\cdot$$

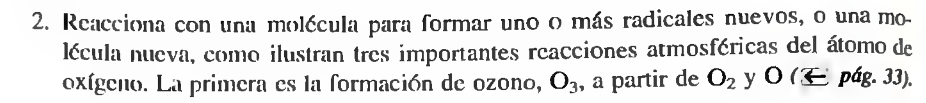
Cada uno de estos radicales puede intervenir en muchas más reacciones.

Un radical suele reaccionar de una de dos maneras:

1. Se combina con otro radical. Cada uno de los radicales contribuye con un electrón a la formación de un enlace, como cuando dos moléculas de NO_2 se combinan para formar N_2O_4 (tetróxido de dinitrógeno).

$$\cdot NO_2(g) + \cdot NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$$

Recuerde que cuando estudió las reacciones de polimerización ((←) **pág. 485**) vio que la formación de radicales libres da como resultado reacciones en cadena que continúan hasta que se dejan de formar radicales nuevos.



2. Reacciona con una molécula para formar uno o más radicales nuevos, o una molécula nueva, como ilustran tres importantes reacciones atmosféricas del átomo de oxígeno. La primera es la formación de ozono, O_3, a partir de O_2 y O ((←) *pág. 33*).

$$\cdot O \cdot (g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g)$$

La segunda es la formación de dos radicales hidroxilo ($HO \cdot$) por la reacción con H_2O.

$$\cdot O \cdot (g) + H_2O(g) \longrightarrow 2 \cdot OH(g)$$

y la tercera es la formación de una nueva molécula al reaccionar con SO_2 para formar SO_3, un precursor de la lluvia ácida (Sección 17.10).

$$\cdot O \cdot (g) + SO_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$$

Ejercicio 14.20 Reacciones en las que intervienen radicales libres

Prediga los productos de reacción de

(a) La fotólisis del agua, $H_2O \xrightarrow{h\nu}$

(b) La reacción entre una molécula de metano y un radical hidroxilo, $CH_4 + HO \cdot \rightarrow$

(c) La reacción de un átomo de hidrógeno con oxígeno, $\cdot H + O_2 \rightarrow$

14.11 CONTAMINACIÓN DEL AIRE

Un **contaminante del aire** es una sustancia que degrada la calidad del aire. La Naturaleza contamina el aire a gran escala con cenizas volcánicas, vapores de mercurio, cloruro de hidrógeno, fluoruro de hidrógeno y sulfuro de hidrógeno de los volcanes; y con compuestos orgánicos reactivos y olorosos de plantas coníferas como los pinos. La vegetación en descomposición, los rumiantes e incluso las termitas inyectan gas metano en la atmósfera, y los cadáveres de animales putrefactos y otros materiales proteínicos agregan monóxido de dinitrógeno (N_2O). Sin embargo, los automóviles, plantas termoeléctricas, fundiciones y otros procesos metalúrgicos, y la refinación del petróleo, también añaden cantidades importantes de sustancias indeseables a la atmósfera, sobre todo en las áreas muy pobladas. Los contaminantes atmosféricos causan irritación de los ojos, tos, capacidad pulmonar reducida, daños a la vegetación e incluso la destrucción de monumentos antiguos. Millones de toneladas de hollín, polvo, partículas de humo y sustancias que normalmente no se encuentran en la atmósfera son vertidas directamente en ella cada año (Figura 14.18). Los contaminantes que entran directamente en el entorno desde sus fuentes se llaman **contaminantes primarios.**

Figura 14.18 Humo oscuro de chimeneas industriales. A pesar de los reglamentos relacionados con la contaminación atmosférica de Estados Unidos y otros países, diversos permisos de operación hacen posibles tales emisiones.

Contaminación en partículas

Las partículas contaminantes tienen tamaños que van desde las partículas de ceniza volátil, que se ven a simple vista, hasta moléculas, iones o átomos individuales. Muchos contaminantes son atraídos por las gotitas de agua y forman **aerosoles:** coloides (Sección 15.6) que consisten en gotitas líquidas o sólidos finamente divididos dispersos en un gas. La niebla y el humo son ejemplos comunes de aerosoles. Las partículas sólidas más grandes en la atmósfera se llaman simplemente **partículas.** Los sólidos en un aerosol o en las partículas pueden ser óxidos de metales, partículas de suelos, sal marina, ceniza volátil de plantas de electricidad e incineradores, carbono elemental y hasta pequeñas partículas de metal. El diámetro de los aerosoles varía entre 1 nm y 10,000 nm aproximadamente y pueden contener hasta un billón (10^{12})

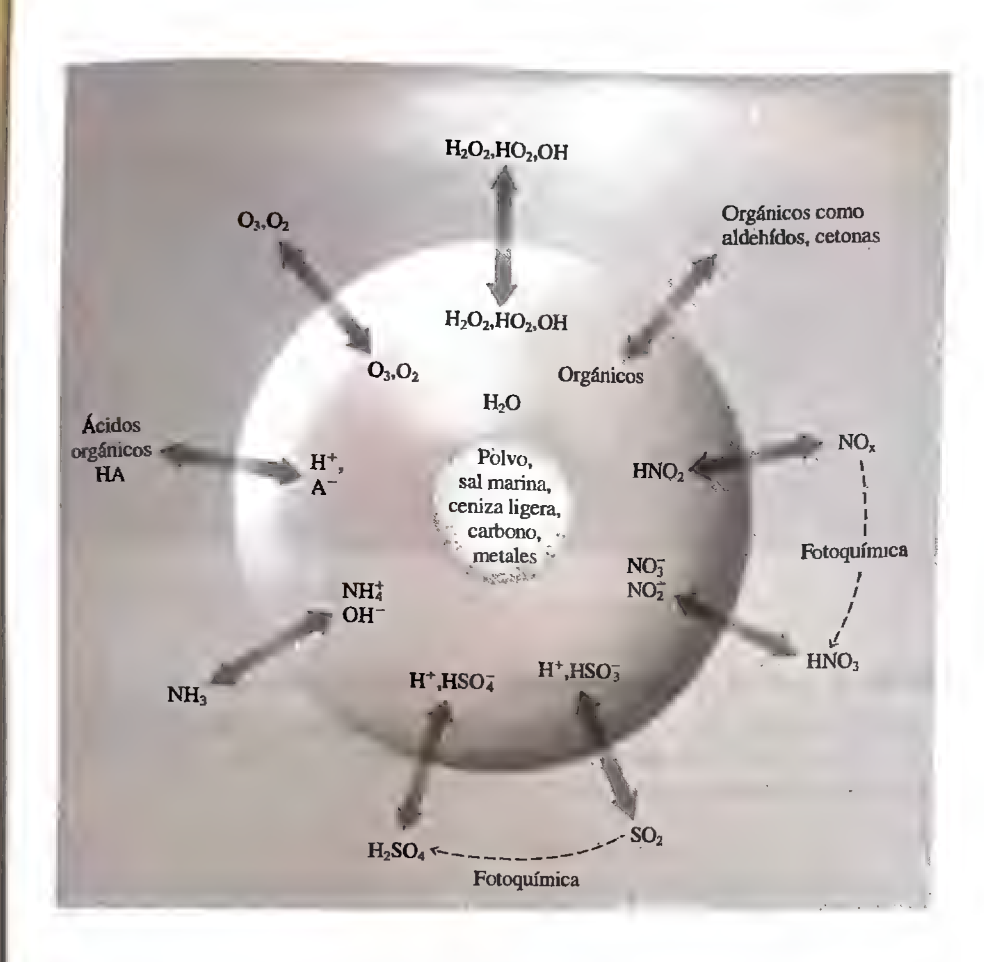


Figura 14.19 Diagrama de una partícula aerosol y algunas de sus reacciones químicas en las que intervienen contaminantes del aire.

de átomos, iones o moléculas pequeñas. Las partículas del orden de 2000 nm son en buena parte las causantes del deterioro de la visibilidad que a menudo se observa en los centros urbanos muy poblados como Los Ángeles y Nueva York.

Los aerosoles son lo bastante pequeños como para permanecer suspendidos en la atmósfera durante largos periodos. Por ser tan pequeñas, las partículas fácilmente son inhaladas y pueden causar enfermedades pulmonares. A causa de su área superficial relativamente grande, las partículas de los aerosoles tienen una gran capacidad para **adsorber** y concentrar sustancias químicas en sus superficies. Los aerosoles líquidos o partículas cubiertas con una delgada capa de agua también pueden **absorber** contaminantes del aire, concentrándolos y proporcionando un medio para que ocurran reacciones. En la figura 14.19 se muestra esquemáticamente un aerosol urbano típico.

Adsorber es atraer firmemente hacia una superficie
Absorber es introducir en el interior de un sólido o de un líquido.

Combinaciones de contaminantes del aire: smog

La mezcla tóxica de humo (material en partículas), niebla (un aerosol), aire y otras sustancias se conoce como **esmog,** término acuñado en 1911 por el doctor Harold de Voeux en su informe sobre un desastre de contaminación atmosférica en Londres que causó la muerte de 1150 personas. El esmog que de Voeux identificó es del *tipo químicamente reductor* que se deriva en gran medida de la combustión de hulla y petróleo y contiene dióxido de azufre (un fuerte agente reductor) mezclado con hollín, ceniza volátil, humo y compuestos orgánicos parcialmente oxidados. Éste es un esmog industrial y es común en muchas ciudades del mundo en las que hay plantas industriales y eléctricas. Aunque el esmog industrial se está volviendo menos común en Estados Unidos, a medida que se implanta una regulación más estricta de la contaminación, el esmog sigue siendo un problema importante en algunas ciudades del mundo.

PRÁCTICA QUÍMICA

Tamaño de partículas y visibilidad

Una característica común a todos los aerosoles es que reducen la visibilidad. Esto puede observarse en una ciudad o sobre una autopista congestionada, por ejemplo. He aquí una forma de simular el efecto de los contaminantes del aire sobre la visibilidad. Necesitará una linterna, un poco de leche, un recipiente transparente (de ser posible con costados planos y paralelos) lleno de agua y algo con que agitarla.

Apague las luces y haga pasar el haz de luz de la linterna a través del recipiente, perpendicular a los costados planos. ¿Qué observa? ¿Puede ver el haz? Ahora añada un par de gotas de leche al recipiente y agite. ¿Puede ver el haz ahora? ¿De qué color es? ¿Qué color tiene la luz que atraviesa el agua lechosa? Siga agregando gotas de leche, agite y observe hasta que el haz de luz ya no pueda verse desde el otro lado del recipiente. Con base en sus observaciones del agua lechosa, dé una explicación del hecho de que al medio día el Sol se ve blanco o amarillo, mientras que en el crepúsculo se ve anaranjado o rojo.

Dióxido de azufre: un contaminante primario

El dióxido de azufre (SO_2), uno de los principales contaminantes del esmog industrial y la lluvia ácida (Sección 17.10), se produce cuando se quema en aire azufre o compuestos que contienen azufre.

Las plantas generadoras de electricidad que queman petróleo producen cantidades de SO_2 comparables a las que queman hulla, porque los combustóleos también pueden contener hasta 4% de azufre. El azufre del petróleo está en forma de mercaptanos, compuestos orgánicos en los que los átomos de azufre están enlazados a átomos de carbono e hidrógeno (el grupo funcional —SH).

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

Casi toda la hulla que se quema en Estados Unidos contiene azufre en forma del mineral pirita (FeS_2). El porcentaje por peso de azufre en esta hulla varía entre 1 y 4%. La pirita se oxida cuando la hulla se quema.

$$4\ FeS_2(s) + 11\ O_2(g) \longrightarrow 2\ Fe_2O_3(s) + 8\ SO_2(g)$$

Ejercicio 14.21 Cálculo de emisiones de SO_2 por la quema de hulla

En Estados Unidos se queman grandes cantidades de hulla para generar electricidad. Una planta generadora de 1000 MW quema 3.06×10^6 kg de hulla por hora. Si la hulla contiene 4% de azufre por peso, calcule la masa de SO_2 que se libera (a) cada hora y (b) cada año.

Casi todo el SO_2 de la atmósfera reacciona para formar trióxido de azufre (SO_3). Pueden ocurrir varias reacciones. El SO_2 podría reaccionar con oxígeno atómico:

$$SO_2(g) + \cdot O \cdot (g) \longrightarrow SO_3(g)$$

O con oxígeno molecular:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

O bien podría reaccionar con radicales hidroxilo:

$$SO_2(g) + 2\ \cdot OH(g) \longrightarrow SO_3(g) + H_2O(g)$$

El SO_3 tiene gran afinidad por el agua y se disuelve en gotitas de aerosoles acuosos para formar ácido sulfúrico.

$$SO_3(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

TABLA 14.3 Efectos fisiológicos y corrosivos del SO_2

Exposición SO_2 (ppm)	Duración	Efecto
0.03–0.12	Promedio anual	Corrosión, sobre todo en climas húmedos templados
0.3	8 horas	Daños a la vegetación (manchas descoloridas, supresión de crecimiento, caída de hojas y bajo rendimiento)
0.47	< 1 hora	Umbral del olor (el 50% de los sujetos lo detectan). Varía según el individuo
0.2	Promedio diario	Síntomas respiratorios cuando la exposición de la comunidad excede 0.2 ppm más del 3% del tiempo
> 0.05	Promedio a largo plazo	Síntomas respiratorios, incluida insuficiencia de función pulmonar en niños, si va acompañada de partículas > 100 $\mu g/m^3$

El dióxido de azufre puede ser fisiológicamente dañino tanto para plantas como para animales, aunque en general un adulto saludable puede tolerar niveles relativamente altos de SO_2 sin un daño duradero aparente. En la tabla 14.3 se hace un resumen de los efectos del SO_2. Quienes padecen de problemas respiratorios crónicos, como bronquitis o asma, tienden a ser mucho más sensibles al SO_2, y representan muchos de los decesos durante las contaminaciones por esmog industrial. Para reducir el peligro, muchas plantas han instalado equipo que elimina el SO_2 de los gases emitidos.

Ejercicio 14.22 Cálculo de contaminantes atmosféricos

El aire en un día con esmog contiene 5 ppm de SO_2. ¿A qué porcentaje por volumen equivale esto?

14.12 CONTAMINACIÓN DEL AIRE URBANO

Otro tipo importante de esmog es el *tipo químicamente oxidante* que contiene fuertes agentes oxidantes como ozono y óxidos de nitrógeno, NO_x. Se le llama **esmog fotoquímico** porque la luz —en este caso la solar— es importante para la iniciación de las reacciones que lo causan. Otro nombre que suele darse al esmog fotoquímico es el de *esmog urbano*, por su formación en las áreas urbanas y sus inmediaciones.

El esmog fotoquímico es común en Los Ángeles y otras ciudades en las que hay intensa insolación y los motores de combustión interna emiten grandes cantidades de contaminantes a la atmósfera. Este tipo de esmog está casi libre de dióxido de azufre pero contiene cantidades importantes de óxidos de nitrógeno, ozono, hidrocarburos ozonados y peróxidos orgánicos, junto con hidrocarburos simples o complejos. Las concentraciones de estas sustancias varían durante el día, se acumulan durante la mañana y disminuyen en la noche (Figura 14.20).

Los óxidos de nitrógeno que suelen encontrarse en el aire, NO y NO_2, se llaman colectivamente NO_x.

La atmósfera de una ciudad es un enorme y desbocado reactor químico. Identificar las reacciones químicas exactas que producen el esmog fotoquímico ha sido una tarea ardua, pero en 1951 se avanzó considerablemente cuando se logró duplicar el esmog en el laboratorio. Subsecuentes estudios detallados han revelado que las reacciones fotoquímicas son fundamentales para el proceso de formación del esmog y

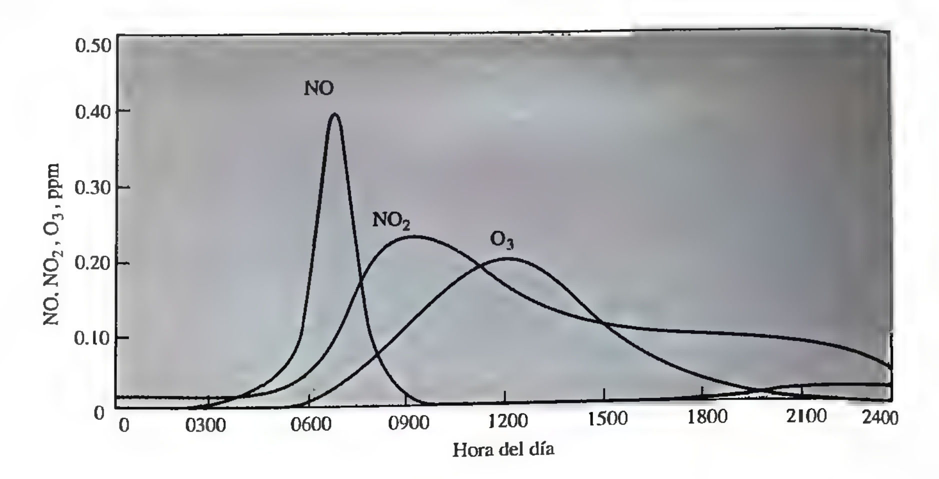


Figura 14.20 Concentraciones promedio de los contaminantes NO, NO_2 y O_3 en un día con esmog en Los Ángeles, California. La concentración de NO aumenta durante la hora de más tráfico matutino. Más tarde aumentan las concentraciones de NO_2 y O_3, que son contaminantes secundarios.

que los aerosoles concentran los contaminantes primarios durante el tiempo suficiente para formar otros contaminantes, llamados **contaminantes secundarios,** por reacciones químicas. Los fotones de la región del ultravioleta (uv) del espectro son los principales causantes de la formación del esmog fotoquímico.

Los peróxidos orgánicos tienen la estructura R—O—O—R′ y se producen cuando el ozono reacciona con moléculas orgánicas. El peróxido de hidrógeno es H—O—O—H.

Se cree que el esquema de reacciones por el que los contaminantes primarios se convierten en los contaminantes secundarios del esmog fotoquímico (Figura 14.21) se inicia con la fotodisociación *(⇐ pág. 551)* del dióxido de nitrógeno (reacción 1). Luego, el muy reactivo oxígeno atómico reacciona con oxígeno molecular para formar ozono (O_3) (reacción 2), que después se consume reaccionando con monóxido de nitrógeno para formar el reactivo original, dióxido de nitrógeno (reacción 3).

$$\cdot NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} \cdot NO(g) + \cdot O \cdot (g) \qquad (1)$$

$$\cdot O \cdot (g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \qquad (2)$$

$$O_3(g) + \cdot NO(g) \longrightarrow \cdot NO_2(g) + O_2(g) \qquad (3)$$

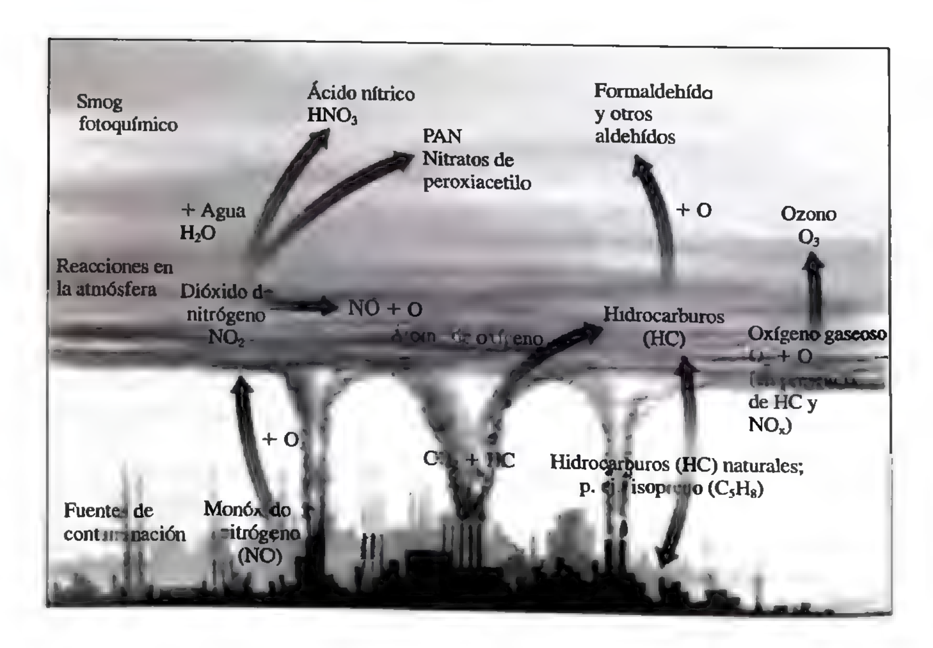


Figura 14.21 Formación de esmog fotoquímico. La luz solar es la fuente de energía. Cuando las fuentes de contaminantes están muy concentradas, como en áreas urbanas o industriales muy pobladas, el esmog fotoquímico puede concentrarse mucho. Muchos de los componentes del esmog fotoquímico que se muestran en esta figura se tratan en el capítulo.

El efecto neto de estas tres reacciones es la absorción de energía sin un cambio químico neto. Si esto fuera todo lo que sucede no habría problema. Por desgracia, algunas de las reactivas moléculas de ozono y átomos de oxígeno reaccionan con otras especies de la atmósfera, y esto contribuye a la formación de esmog.

El aire de un entorno urbano contiene hidrocarburos no quemados emitidos por los automóviles y por derrames en las gasolinerías. El oxígeno atómico que se produce en la reacción 1 reacciona con los más reactivos de esos hidrocarburos —compuestos insaturados y aromáticos— para formar otros radicales libres. Éstos, a su vez, reaccionan para formar otros radicales y contaminantes secundarios como aldehídos (p. ej., formaldehído). Basta 0.2 ppm de óxidos de nitrógeno y 1 ppm de hidrocarburos reactivos para iniciar estas reacciones.

formaldehído

Ejercicio 14.23 Ingredientes del smog

Escriba las fórmulas e indique las fuentes de tres ingredientes del esmog industrial. Haga lo mismo con tres ingredientes del esmog fotoquímico.

Óxidos de nitrógeno: contaminantes primarios

Casi todos los óxidos de nitrógeno de la atmósfera tienen su origen en el monóxido de nitrógeno, NO, que se forma cuando el nitrógeno y el oxígeno, siempre presentes en la atmósfera, se calientan a altas temperaturas. Este monóxido de nitrógeno reacciona rápidamente con el oxígeno atmosférico para producir NO_2 (← *pág. 135*).

Cada año se forman enormes cantidades de óxidos de nitrógeno en todo el mundo, y el resultado es una concentración atmosférica global de NO_2 de unas cuantas partes por mil millones o menos. En Estados Unidos, casi todos los óxidos de nitrógeno se producen por la quema de combustibles fósiles como la gasolina en los motores de automóvil, y una cantidad mucho menor proviene de fuentes naturales como los rayos. En otros lugares del mundo se producen grandes cantidades por la quema de árboles y otra biomasa (Tabla 14.4). Casi todo el NO_2, sea de actividades humanas o causas naturales, tarde o temprano es lavado de la atmósfera por la precipitación. Ésta es una fuente del nitrógeno que las plantas verdes necesitan para su crecimiento. Sin embargo, en la troposfera, sobre todo cerca de los centros urbanos, un exceso de NO_2 causa problemas.

TABLA 14.4 Emisiones estimadas de NO_x

	Emisiones (millones de tons)	
Fuente	**Estados Unidos**	**Global**
Quema de combustibles fósiles	66	231
Quema de biomasa	1.1	132
Rayos	3.3	88
Actividad microbiana en suelos	3.3	88
Aporte desde la estratosfera	0.3	5.5
Total (incertidumbre en estimados)	7.4 (± 1)	554.5 (± 275)[1]

[1]La gran incertidumbre en las emisiones globales se debe a datos incompletos de gran parte del mundo.

Fuente: Stanford Research Institute

En estudios de laboratorio, el dióxido de nitrógeno en concentraciones de 25 a 250 ppm inhibe el crecimiento de las plantas y causa caída de las hojas. El crecimiento de brotes de tomate y judías se inhibe con 0.3 a 0.5 ppm de NO_2 aplicadas continuamente durante 10 a 20 días. Respirar NO_2 con una concentración de 3 ppm durante una hora causa constricción bronquial en los seres humanos, y exposiciones cortas a niveles altos (150-220 ppm) causa alteraciones en los pulmones con resultados fatales.

Durante el día, como vimos en la sección anterior, el dióxido de nitrógeno se fotodisocia para formar monóxido de nitrógeno y átomos de oxígeno libres. Los átomos de oxígeno pueden reaccionar después para formar ozono y regenerar el NO_2. Durante la noche se produce otro óxido de nitrógeno, el radical trióxido de nitrógeno, NO_3, por la reacción

$$\cdot NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow \cdot NO_3(g) + O_2(g)$$

El ácido nítrico está presente en la lluvia ácida.

Con luz solar, el radical trióxido de nitrógeno se fotodisocia rápidamente, pero en ausencia de luz se acumula y reacciona con dióxido de nitrógeno para formar N_2O_5, que a su vez reacciona con el agua para formar ácido nítrico.

$$\cdot NO_3(g) + \cdot NO_2(g) \longrightarrow N_2O_5(g)$$

$$N_2O_5(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2\ HNO_3(g)$$

Normalmente, el trióxido de nitrógeno tiene una vida de tres días en la atmósfera.

Ejercicio 14.24 Estequiometría de contaminantes del aire

Si 400 toneladas métricas de N_2 se convierten en NO y luego en HNO_3, ¿qué masa (en toneladas métricas) de HNO_3 se produce?

Ozono: un contaminante secundario

El ozono es una forma alotrópico del oxígeno *(← pág. 33)*.

El ozono (O_3) tiene un olor acre que se puede detectar en concentraciones de 0.02 ppm. A menudo percibimos el olor del ozono producido por aparatos domésticos que emiten chispas, o después de una tormenta cuando el ozono producido por los rayos cae con la lluvia. El ozono puede ser benéfico o dañino, dependiendo de dónde esté. En la troposfera (el aire que respiramos) el ozono es dañino por ser un componente del esmog fotoquímico y porque puede perjudicar la salud y descomponer materiales como los plásticos y el caucho. En la estratosfera el ozono es benéfico porque nos protege de la dañina radiación ultravioleta.

La única reacción química productora de ozono importante en la atmósfera es la combinación de oxígeno molecular y oxígeno atómico. En la parte baja de la atmósfera la principal fuente de átomos de oxígeno es la fotodisociación del NO_2. A grandes altitudes, los átomos de oxígeno se producen por la fotodisociación de moléculas de oxígeno causada por fotones de luz ultravioleta.

El ozono se fotodisocia para dar un átomo de oxígeno y una molécula de oxígeno cuando fotones del ultravioleta cercano (200-300 nm) inciden sobre él, a cualquier altitud.

$$O_3(g) \xrightarrow{h\nu} O_2(g) + \cdot O \cdot (g)$$

En la estratosfera, los átomos de oxígeno pueden reaccionar con el agua para producir radicales hidroxilo ($\cdot$OH).

$$\cdot O \cdot (g) + H_2O(g) \longrightarrow 2 \cdot OH(g)$$

Durante el día, cuando se producen en grandes cantidades, los radicales hidroxilo pueden reaccionar con dióxido de nitrógeno para producir ácido nítrico.

$$\cdot NO_2(g) + \cdot OH(g) \longrightarrow HNO_3(g)$$

Este proceso de tres pasos es el mecanismo primario para expulsar el NO_2 de la atmósfera. La suma de los tres pasos da la reacción neta:

$$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + \cdot O \cdot$$

$$\cdot O \cdot + H_2O \longrightarrow 2 \cdot OH$$

$$2\,(\cdot NO_2 + \cdot OH \longrightarrow HNO_3)$$

$$O_3 + 2 \cdot NO_2 + H_2O \xrightarrow{h\nu} 2\,HNO_3 + O_2 \qquad \text{reacción neta}$$

En esta reacción neta, como suele suceder, los radicales libres reactivos son intermediarios y no aparecen. Dada la diversidad de las reacciones de fotodisociación que forman radicales libres, hay una gran cantidad de posibles mecanismos de reacción en la atmósfera.

El ozono es un contaminante secundario del aire y es el más difícil de controlar porque su formación depende de la luz solar y el NO_2, que siempre están presentes. Como se verá después, los hidrocarburos, que emiten casi todos los automóviles en mayor o menor grado, también intervienen en la producción de ozono. En las ciudades con altas concentraciones de ozono, la causa siempre está relacionada con las emisiones de óxidos de nitrógeno de los automóviles, camiones y autobuses. En casi todas las zonas urbanas importantes hay centros de verificación de vehículos en un esfuerzo por regular las emisiones de NO_x y las de monóxido de carbono e hidrocarburos no quemados (Figura 14.22).

Figura 14.22 Prueba de emisiones de automóviles. Tales pruebas son obligatorias en muchas comunidades que no han cumplido con las normas de ozono de la EPA. Los autos que rebasan las normas de emisiones de hidrocarburos y monóxido de carbono deben repararse. A menudo el gobierno local no renueva la licencia de operación en tanto no se logran niveles de emisiones satisfactorios. *(J. Wood)*

Además de ser difíciles de lograr, las normas establecidas para el ozono podrían ser insuficientes para proteger la salud. La exposición a concentraciones de ozono de alrededor de 0.12 ppm reduce el volumen de aire que una persona exhala en un segundo. Estudios realizados con niños expuestos a concentraciones de ozono un poco por debajo de la norma de la EPA muestran una reducción del 16% en el volumen de aire exhalado. Algunos científicos han estado pidiendo a la EPA que baje la norma a 0.08 ppm. Sea cual sea la norma, las concentraciones actuales de ozono en muchas áreas urbanas representan un peligro para la salud de niños que juegan, gente que trota, otros que realizan ejercicio al aire libre y personas mayores cuya capacidad respiratoria podría estar ya disminuida.

Ejercicio 14.25 Reacciones de fotodisociación

Escriba dos reacciones de fotodisociación que produzcan oxígeno atómico. Luego escriba una reacción en la que se forme ozono

Hidrocarburos: contaminantes primarios

Los hidrocarburos ingresan en la atmósfera tanto de fuentes naturales como de actividades humanas. Las coníferas y los árboles caducos producen isopreno y α-pineno en grandes cantidades. Diversas fuentes como rumiantes, termitas, hormigas y bacterias que descomponen plantas y animales muertos producen gas metano. Las actividades humanas como el uso de disolventes industriales, la refinación y distribución de petróleo y la quema incompleta de diésel y gasóleo introducen grandes cantidades de hidrocarburos en la atmósfera. En la tabla 14.5 se mencionan los principales hidrocarburos que se encuentran en el aire urbano.

$$CH_2{=}C(CH_3){-}CH{=}CH_2$$

isopreno

CH_3, CH_3, CH_3

α-pineno

TABLA 14.5 Los diez hidrocarburos más abundantes en el aire de las ciudades

Compuesto	Fórmula	Concentración (ppb) Mediana	Concentración (ppb) Máxima
2-Metilbutano	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$	45	3393
Butano	$CH_3CH_2CH_2CH_3$	40	5448
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	34	1299
Propano	$CH_3CH_2CH_3$	23	399
Etano	CH_3CH_3	23	475
Pentano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$	22	1450
Etileno	CH_2CH_2	21	1001
m-Xileno, *p*-Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	18	338
2-Metilpentano	$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$	15	647
2-Metilpropano	$CH_3CH(CH_3)CH_3$	15	1433

Resultados de 800 muestras de aire tomadas en 39 ciudades. *Fuente:* Air Pollution Control Association.

El radical hidroxilo ($\cdot OH$), que se produce indirectamente del ozono, ayuda a oxidar los hidrocarburos de la atmósfera. Al igual que las reacciones que vimos antes, esta oxidación comprende varios pasos. Si usamos RH como fórmula general de un hidrocarburo, los primeros dos pasos serían

$$RH(g) + \cdot OH(g) \longrightarrow R\cdot(g) + H_2O(g) \quad (1)$$

$$R\cdot(g) + O_2(g) \longrightarrow ROO\cdot(g) \quad (2)$$

donde el oxígeno atmosférico es el agente oxidante. $ROO\cdot$ representa radicales peroxi orgánicos con diversos grupos R. Estos radicales también son agentes oxidantes que oxidan NO a NO_2 y producen diversos aldehídos (RCHO) y cetonas (R_2CO) y el radical hidroperoxilo ($\cdot OOH$). Esto se ilustra en la reacción 3.

$$ROO\cdot(g) + \cdot NO(g) \longrightarrow \text{aldehídos} + \text{cetonas} + \cdot NO_2(g) + \cdot OOH(g) \quad (3)$$

El radical NO_2 puede sufrir entonces la fotodisociación conocida, seguida rápidamente de la producción de ozono.

$$\cdot NO_2(g) \xrightarrow{h\nu} \cdot NO(g) + \cdot O\cdot(g) \quad (4)$$

$$\cdot O\cdot(g) + O_2(g) \longrightarrow O_3(g) \quad (5)$$

En el proceso general ilustrado por las ecuaciones 1 a 5, *la oxidación de diversos hidrocarburos por radicales hidroxilo contribuye a la formación de ozono.*

El radical hidroperoxilo también puede reaccionar con NO para producir NO_2 y más radicales hidroxilo.

$$\cdot OOH(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + \cdot OH(g)$$

Los radicales hidroxilo también intervienen en la oxidación de aldehídos para dar compuestos que pueden reaccionar con NO_2. El acetaldehído (CH_3CHO), por ejemplo, reacciona con el radical hidroxilo y el oxígeno así:

$$\underset{\text{acetaldehído}}{CH_3CHO(g)} + \cdot OH(g) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{radical peroxiacetilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O\cdot(g)} + H_2O(g)$$

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Contaminación en la ciudad de México

Decir que la ciudad de México tiene un problema de contaminación del aire es quedarse cortos. El área metropolitana de la ciudad de México (AMCM), con un área de 1,036 km^2, alberga a más de 15 millones de personas (la quinta parte de la población del país), más de la mitad de la industria y tres quintas partes de sus automóviles. Si puede usted imaginar una ciudad con una densidad de población tres veces mayor que la de Filadelfia, el tráfico de automóviles de la ciudad de Nueva York, el tráfico de camiones de un centro de distribución tan grande como Chicago y la industria petrolera como la de Houston, entonces tendrá una imagen de la ciudad de México. Toda esta actividad tiene lugar en un valle a gran altitud rodeado por montañas que se elevan hasta 1,219 m sobre la ciudad, y su aire está aislado efectivamente de los patrones de viento prevalecientes. La gran altitud de la ciudad de México hace que el aire sea un 25% más denso que al nivel del mar, lo que significa que la energía solar es mucho más intensa que en las ciudades situadas casi al nivel del mar. Además, el Sol está muy alto casi todo el año. Puesto que la energía solar es la que impulsa la formación del ozono, no es sorprendente que esta ciudad tenga problemas de ozono durante todo el año, y no sólo en el verano como sucede en muchas ciudades de Estados Unidos.

(Carlos Hahn)

A diario se efectúan 29 millones de viajes dentro de la ciudad, y las emisiones de NO_x de los motores de combustión interna son enormes. Puesto que el NO_2 se fotodisocia fácilmente para producir átomos de oxígeno que a su vez reaccionan con moléculas de oxígeno para producir ozono, es fácil ver por qué el ozono es un problema tan grande. Además de ser un problema de salud por derecho propio, el ozono se fotodisocia para producir átomos de oxígeno que reaccionan con agua para formar radicales hidroxilo, y el ozono mismo puede reaccionar con moléculas de hidrocarburos para formar aldehídos y cetonas muy reactivos.

Los hidrocarburos del aire de la ciudad de México no sólo provienen del gran número de automóviles que emiten hidrocarburos no quemados por los escapes, sino de la gigantesca industria petroquímica que ha crecido en la ciudad y del gran número de estufas de propano que se usan para cocinar alimentos y calentar las casas. Si los vientos prevalecientes pudieran renovar periódicamente el aire de la ciudad la situación no sería tan grave. A pesar de todos estos problemas, se están logrando avances. El uso de automóviles se está limitando al restringir su circulación en determinados días de la semana y la industria petroquímica está reduciendo sus emisiones de hidrocarburos. Además, se están distribuyendo combustibles que tienen una combustión más limpia y que producen menos hidrocarburos no quemados. Se está educando al público acerca de no dejar que los combustibles no quemados escapen al aire. Tal vez algún día la ciudad llegue a depender exclusivamente del transporte público y de los automóviles eléctricos.

Fuente: Los Alamos National Laboratory y la Iniciativa de Investigación de la Calidad del Aire de la Ciudad de México, 1996.

El radical peroxiacetilo puede reaccionar después con NO_2 para producir peroxiacetilnitrato (PAN):

$$CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O\cdot\ (g) + \cdot NO_2(g) \longrightarrow \underset{\text{PAN}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}O{-}O{-}NO_2(g)}$$

El PAN y compuestos afines son potentes irritantes de los ojos, lo que explica en parte las molestias que sentimos durante episodios de esmog fotoquímico. La formación de PAN estabiliza el NO_2 y éste puede ser transportado grandes distancias por los vientos prevalecientes. Finalmente el PAN se descompone y libera NO_2. De este modo, la contaminación urbana en forma de NO_2 podría ser llevada a áreas lejanas, donde puede causar daños adicionales a la vegetación, las personas y las telas: el resultado directo de una lamentable combinación de sucesos en los que intervienen los hidrocarburos emitidos a la atmósfera.

Problema sinóptico

El aire que entra a un motor de automóvil contiene el oxígeno que quema los vapores de combustible hidrocarbonado para impulsar el vehículo. Antes del proceso de combustión la mezcla aire-combustible es comprimida y luego se enciende por medio de una chispa. Casi todas las moléculas de combustible se queman a CO_2 y H_2O, y parte del nitrógeno se convierte en monóxido de nitrógeno (NO). Por sencillez, suponga que el combustible tiene la fórmula C_8H_{18} y una densidad de 0.760 g/mL.

(a) ¿Qué presiones parciales tienen N_2 y O_2 en el aire antes de entrar en el motor si la presión atmosférica es de 734 mm Hg?

(b) Si no se añadiera combustible al aire y se comprimiera a siete veces la presión atmosférica (aproximadamente la relación de compresión de un motor moderno), ¿qué presiones parciales tendrían entonces N_2 y O_2?

(c) Suponga que el volumen de cada cilindro del motor es de 485 mL. Si se añade 0.050 mL de combustible al aire de cada cilindro justo antes de la compresión, y el combustible se vaporiza totalmente, ¿qué presión parcial tendrán las moléculas de combustible dentro de un cilindro?

(d) ¿Cuánto oxígeno se requeriría para quemar el combustible totalmente a CO_2 y H_2O?

(e) Si el 10 % del nitrógeno en el proceso de combustión se convierte en NO, calcule cuántos gramos de NO se producen en una sola reacción de combustión.

(f) Escriba una reacción que convierta el NO en un compuesto más fotorreactivo.

(g) Calcule la masa del compuesto más fotorreactivo que se formaría a partir de la cantidad de NO que se calculó.

(h) ¿Qué información adicional se necesita para calcular las emisiones de NO de toda una ciudad durante un año?

Para concluir

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- explicar las propiedades de los gases (Sección 14.1).
- describir los componentes de la atmósfera (Sección 14.2).
- expresar los conceptos fundamentales de la teoría cinético-molecular y usarlos para explicar el comportamiento de los gases (Sección 14.3).
- resolver problemas matemáticos usando las leyes de los gases apropiadas (Sección 14.4).
- calcular las cantidades de reactivos y productos gaseosos que intervienen en reacciones químicas (Sección 14.6).
- aplicar la ley de los gases ideales para determinar densidades y presiones parciales de gases (Sección 14.7).
- describir las diferencias entre los gases reales y los ideales (Sección 14.8).
- hablar de las principales sustancias que extraemos de la atmósfera (Sección 14.9).
- describir las principales sustancias y las reacciones que producen la contaminación industrial (Sección 14.11) y la contaminación urbana (Sección 14.12).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

absorber *(14.11)*
adsorber *(14.11)*
aerosoles *(14.11)*
atmósfera estándar (atm) *(14.1)*
bar *(14.1)*
barómetro *(14.1)*
compresibilidad *(14.4)*
constante de los gases ideales *(14.4)*
contaminante del aire *(14.11)*
contaminantes primarios *(14.11)*
contaminantes secundarios *(14.12)*
criógenos *(14.9)*
esmog *(14.11)*
esmog fotoquímico *(14.12)*
estratosfera *(14.2)*
fracción molar *(14.7)*
gas ideal *(14.4)*
ley combinada de los gases *(14.4)*
ley de Avogadro *(14.4)*
ley de Boyle *(14.4)*
ley de Charles *(14.4)*
ley de Dalton de las presiones parciales *(14.7)*
ley de los gases ideales *(14.4)*
ley de volúmenes en combinación *(14.4)*
milímetros de mercurio (mm Hg) *(14.1)*
molécula electrónicamente excitada *(14.10)*
newton (N) *(14.1)*
partículas *(14.11)*
pascal (Pa) *(14.1)*
presión *(14.1)*
presión parcial *(14.7)*
reacción de fotodisociación *(14.10)*
reacciones fotoquímicas *(14.10)*
temperatura y presión estándar (TPE) *(14.4)*
teoría cinético-molecular *(14.3)*
torr *(14.1)*
troposfera *(14.2)*
volumen molar estándar *(14.4)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-14.A. Escriba un párrafo que explique en forma cuantitativa por qué una dama podría pedir que la dejasen descender de un automóvil en la acera, antes de que el vehículo se aproximara a un lugar con hierba para poder estacionarlo, durante la recepción de una boda.

PC-14.B. ¿Cómo verificaría rápidamente que la masa de la atmósfera terrestre es de 5.3×10^{15} toneladas métricas, como se dijo en la sección 14.2?

PC-14.C. ¿En qué condiciones esperaría observar que la presión de un gas confinado a temperatura y volumen constantes *no* es constante?

PC-14.D. Suponga que la constante de los gases R se define como 1.000 L atm/mol gdo, donde "gdo" se refiere a una nueva escala de temperatura Básica recién definida. ¿Qué valor tendrían el punto de fusión y el punto de ebullición del agua en grados Básicos (°B)?

Preguntas de repaso

1. Diga las tres leyes de los gases y explique cómo relacionan a P, V y T entre sí. Explique las relaciones en palabras y con ecuaciones.
2. ¿Qué condiciones representa TPE?
3. ¿Qué volumen ocupa 1 mol de un gas ideal a TPE?
4. ¿Cómo se define presión?
5. Enuncie la ley de Avogadro. Explique por qué dos volúmenes de hidrógeno reaccionan con un volumen de oxígeno para formar dos volúmenes de vapor de agua.
6. Enuncie la ley de las presiones parciales de Dalton. Si el aire que respiramos tiene 78% de N_2 y 22% de O_2 en moles, ¿qué fracción molar tiene el O_2? ¿Qué presión parcial tiene el O_2 si la presión total es de 720 mm Hg?
7. Explique la ley de Boyle con base en la teoría cinético-molecular.
8. Explique por qué los gases a bajas temperaturas y presiones elevadas no obedecen la ecuación de los gases ideales.
9. Describa la diferencia entre contaminantes primarios y secundarios del aire y dé dos ejemplos de cada uno.

Propiedades de los gases

10. Las presiones de los gases se pueden expresar en unidades de mm Hg, atm, torr y kPa. Efectúe estas conversiones:
(a) 720 mm Hg a atm
(b) 1.25 atm a mm Hg
(c) 542 mm Hg a torr
(d) 740 mm Hg a kPa
(e) 700 kPa a atm

11. Convierta las siguientes mediciones de presión.
    (a) 120 mm Hg a atm
    (b) 2 atm a mm Hg
    (c) 100 kPa a mm Hg
    (d) 200 kPa a atm
    (e) 36 kPa a atm
    (f) 600 kPa a mm Hg
12. El mercurio tiene una densidad de 13.956 g/cm^3. Se construye un barómetro utilizando un aceite con una densidad de 0.75 g/cm^3. Si la presión atmosférica es de 1.0 atm, ¿qué altura en metros tendrá la columna de aceite en el barómetro?
13. Una bomba de vacío se conecta a la parte superior de un tubo vertical cuyo extremo inferior está sumergido en un depósito de mercurio. ¿A qué altura subirá el mercurio en el tubo cuando se encienda la bomba?
14. ¿Por qué una bomba manual de un pozo no puede elevar el agua subterránea de profundidades de más de 34 pies? ¿Serviría de algo una bomba de vacío motorizada?
15. Un buzo autónomo que está fotografiando un arrecife coralino a 60 pies de profundidad, exhala un chorro de burbujas. ¿Qué presión total hay dentro de estas burbujas en el momento en que salen al agua? ¿Y cuando llegan a la superficie del mar?

La atmósfera

16. Explique los principales papeles que el nitrógeno desempeña en la atmósfera. Haga lo mismo con el oxígeno.
17. Comenzando cerca de la superficie terrestre, mencione las dos capas o regiones más importantes de la atmósfera. Describa, en general, los tipos de reacciones químicas que ocurren en cada capa.
18. Convierta todas las cifras de "porcentaje por volumen" de la tabla 14.1 en (a) partes por millón y (b) partes por mil millones. ¿Qué gases atmosféricos están presentes en concentraciones de menos de 1 ppmm? ¿Entre 1 ppmm y 1 ppm? ¿Más de 1 ppm?
19. La masa de la atmósfera terrestre es de 5.3×10^{15} toneladas métricas. La abundancia atmosférica del helio es de 0.7 ppm si se expresa como fracción por *peso*, no por *volumen*, como en la tabla 14.1. ¿Cuántas toneladas métricas de helio hay en la atmósfera? ¿Cuántos moles de helio son?
20. El azufre constituye cerca del 2.5% de la masa de la hulla, y cuando ésta se quema todo el azufre se convierte en SO_2. En 1980, se quemaron en todo el mundo 3.1×10^9 toneladas métricas de hulla. ¿Cuántas toneladas de SO_2 se inyectaron en la atmósfera? ¿Cuántas toneladas de SO_2 hay actualmente en la atmósfera? (*Nota:* La fracción por peso de SO_2 en el aire es de 0.4 ppmm.)

Teoría cinética-molecular

21. Enumere los cinco conceptos básicos de la teoría cinético-molecular. ¿Cuál supuesto es incorrecto a presiones elevadas? ¿Y a bajas temperaturas? ¿Cuál supuesto es el que podría ser más correcto?
22. Tiene dos matraces con el mismo volumen. El matraz A contiene H_2 a 0 °C y 1 atm. El matraz B contiene gas CO_2 a 0 °C y 2 atm. Compare estas muestras con respecto a lo siguiente:
    (a) Energía cinética media por molécula
    (b) Velocidad molecular media
    (c) Número de moléculas
23. Ordene los siguientes gases de menor a mayor velocidad molecular media a 25 °C: Kr, CH_4, N_2, CH_2Cl_2.
24. La reacción de SO_2 con Cl_2 para dar óxido de dicloro es

$$SO_2(g) + 2\,Cl_2(g) \longrightarrow SOCl_2(g) + Cl_2O(g)$$

Todas las moléculas que participan en la reacción son gases. Ordénelos de menor a mayor velocidad molecular media.
25. Consultando la tabla 14.1 ordene todos los gases de la atmósfera *de mayor a menor* velocidad molecular media. Se ha mencionado la posibilidad de que uno de estos gases escape hacia el espacio exterior porque una fracción de sus moléculas tiene velocidades mayores que la velocidad de escape necesaria para vencer el campo gravitacional de la Tierra. ¿De qué gas se trata?

Comportamiento de los gases y ley de los gases ideales

26. ¿Qué cantidad (número de moles) de CO hay en 1.0 L de aire a TPE que contiene 950 ppm de CO?
27. Una muestra de un gas tiene una presión de 100 mm Hg en un matraz de 125 mL. Si la muestra se transfiere a un matraz de 200 mL, ¿a qué presión estará? Suponga que la temperatura no cambia.
28. Una muestra de gas se coloca en un matraz de 256 mL, donde ejerce una presión de 75.0 mm Hg. ¿Qué presión ejercerá este gas si se transfiere a un matraz de 125 mL? (La temperatura se mantiene constante.)
29. Una muestra de gas tuvo una presión de 62 mm Hg en un matraz de 100 mL. Esta muestra de gas se transfirió a otro matraz, donde su presión es de 29 mm Hg. ¿Qué volumen tiene el nuevo matraz? (La temperatura no cambia.)
30. Un poco de butano, el combustible que se usa en las parrillas para asar, se coloca en un recipiente de 3.50 L a 25 °C; su presión es de 735 mm Hg. Si transfiere el gas a un recipiente de 15.0 L, también a 25 °C, ¿qué presión tendrá?
31. Una muestra de gas a 30 °C tiene una presión de 2 atm en un recipiente de 1 L. ¿Qué presión ejercerá en un recipiente de 4 L? La temperatura no cambia.
32. Suponga que tiene una muestra de CO_2 en una jeringa hermética con pistón móvil. El volumen del gas es de 25.0 mL a una temperatura ambiente de 20 °C. ¿Qué volumen final tendrá el gas si sujeta la jeringa con la mano para elevar su temperatura a 37 °C?
33. Un globo se infla con helio hasta un volumen de 4.5 L a 23 °C. Si se saca el globo a la calle en un día frío (−10 °C), ¿qué volumen tendrá?
34. Una muestra de gas tiene un volumen de 2.50 L a 670 mm Hg y 80 °C. Si la presión se mantiene constante pero la temperatura se reduce, el gas ocupa 1.25 L. Determine la nueva temperatura en grados Celsius.
35. Una muestra de 9.0 L de CO_2 a 20 °C y 1 atm se enfría de modo que ocupa 1.0 L a la nueva temperatura. La presión se mantiene constante. Determine la nueva temperatura en kelvins.
36. Un neumático de bicicleta se infla hasta una presión de 3.74 atm a 15 °C. Si el neumático se calienta a 35 °C, ¿qué presión tendrá en su interior? Suponga que el volumen no cambia.

37. Un neumático de automóvil se infla a una presión de 3.05 atm en un día en que la temperatura es de 40 °C. Luego se dirige el automóvil a las montañas y se deja a la intemperie durante la noche. La temperatura al amanecer es de −5 °C. ¿Qué presión tendrá el aire en el neumático? Suponga que el volumen del neumático no cambia.

38. Una muestra de gas ocupa 754 mL a 22 °C y 165 mm Hg. ¿Qué volumen tendrá si la temperatura se eleva a 42 °C, y la presión, a 265 mm Hg? El número de moles no cambia.

39. Un globo se llena con helio hasta un volumen de 1.05×10^3 L en el suelo, donde la presión es de 745 mm Hg y la temperatura es de 20 °C. Si el globo asciende a una altura de 2 millas, donde la presión es de sólo 600 mm Hg y la temperatura es de −33 °C, ¿qué volumen tendrá el helio del globo?

40. ¿Qué presión ejercen 1.55 g de gas Xe a 20 °C en un matraz de 560 mL?

41. Una muestra de agua de 1.00 g se vaporiza totalmente dentro de un recipiente de 10.0 L. ¿Qué presión ejerce el vapor de agua a una temperatura de 150. °C?

42. ¿Cuáles de las siguientes muestras de gas contiene más moléculas, y cuál contiene menos?

(a) 1.0 L de H_2 a TPE
(b) 1.0 L de N_2 a TPE
(c) 1.0 L de H_2 a 27 °C y 760 mm Hg
(d) 1.0 L de CO_2 a 0 °C y 800 mm Hg

43. Las moléculas de ozono atacan el caucho y hacen que se agriete. Si aparecen suficientes grietas en un neumático de caucho, por ejemplo, se debilitará y podría reventarse por la presión del aire interior. Bastan 0.02 ppm de O_3 para hacer que aparezcan grietas en el caucho en una hora. Suponga que una muestra de 1.0 cm^3 de aire que contiene 0.020 ppm de O_3 se pone en contacto con una muestra de caucho que tiene un área de 1.0 cm^2. Calcule el número de moléculas de O_3 que pueden chocar con la superficie de caucho. La temperatura de la muestra de aire es de 25 °C y la presión es de 0.95 atm.

Cantidades de gases en reacciones químicas

44. La levadura que hace "subir" la masa para pan convierte azúcar (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$) en dióxido de carbono. Una receta para dos hogazas de pan francés requiere un paquete de levadura y $\frac{1}{4}$ de cucharadita (unos 2.4 g) de azúcar. ¿Qué volumen de CO_2 a TPE se produce por la conversión total de esta cantidad de sacarosa en CO_2 por la levadura? Compare este volumen con el volumen normal de dos hogazas de pan francés.

45. Se puede preparar agua combinando O_2 y H_2 gaseosos. Si inicia con 1.5 L de $H_2(g)$ a 360 mm Hg y 23 °C, ¿qué volumen en litros de $O_2(g)$ necesitará para que la reacción sea total, si el O_2 también se mide a 360 mm Hg y 23 °C?

46. El silano gaseoso, SiH_4, se enciende espontáneamente en el aire según la ecuación

$$SiH_4(g) + 2\ O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 2\ H_2O(g)$$

Si 5.2 L de SiH_4 se tratan con O_2, ¿qué volumen en litros de O_2 se requiere para que la reacción sea total? ¿Qué volumen de vapor de agua se produce? Suponga que todos los gases se miden a la misma temperatura y presión.

47. Se puede formar hidrógeno en la "reacción de gas de agua".

$$C(s) + H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + CO(g)$$

Si parte de 250 L de agua gaseosa a 120 °C y 2.0 atm, ¿qué masa en gramos de H_2 podrá preparar?

48. Si el hidruro de boro B_4H_{10} se trata con oxígeno puro, arde para dar B_2O_3 y H_2O.

$$2\ B_4H_{10}(s) + 11\ O_2(g) \longrightarrow 4\ B_2O_3(s) + 10\ H_2O(g)$$

Si una muestra de 0.050 g del hidruro de boro arde totalmente en O_2, ¿qué presión tendrá el agua gaseosa en un matraz de 4.25 L a 30. °C?

49. Si 1.0×10^3 g de uranio metálico se convierten en UF_6 gaseoso, ¿qué presión de UF_6 se observaría a 62 °C en una cámara con un volumen de 3.0×10^2 L?

50. Los carbonatos metálicos se descomponen para dar el óxido metálico y CO_2 al calentarse, según la ecuación general

$$M_x(CO_3)_y(s) \longrightarrow M_xO_y(s) + y\ CO_2(g)$$

Usted calienta 0.158 g de un carbonato sólido blanco de un metal del Grupo 2A y observa que el CO_2 desprendido tiene una presión de 69.8 mm Hg en un matraz de 285 mL a 25 °C. ¿Qué masa molar M tiene el carbonato metálico?

51. El carbonilo de níquel, $Ni(CO)_4$, se puede preparar haciendo reaccionar a temperatura ambiente níquel metálico finamente dividido con CO gaseoso. Ésta es la base de la purificación del níquel a escala industrial. Si tiene CO en un matraz de 1.50 L a una presión de 418 mm Hg a 25.0 °C, ¿Qué masa máxima en gramos de $Ni(CO)_4$ podrá obtener?

52. Suponga que un automóvil quema octano puro, C_8H_{18} ($d = 0.692$ g/cm^3).
(a) Escriba la ecuación balanceada de la combustión del octano en aire para formar CO_2 y H_2O.
(b) Si el coche puede recorrer 32 millas con un galón de octano, ¿qué volumen de CO_2 a 25 °C y 1.0 atm se genera durante un viaje de 10 millas?

53. Siga las instrucciones de la pregunta anterior, pero use metanol, CH_3OH ($d = 0.791$ g/cm^3) como combustible. Suponga una eficiencia del combustible de 20 millas por galón.

Densidad de gases y masa molar

54. Una muestra de SiH_4 gaseoso que pesa 4.25 g se coloca en un recipiente de 580 mL. La presión resultante es de 1.2 atm. Determine la temperatura en grados Celsius.

55. Para determinar el volumen de un matraz, primero se vacía de modo que no contenga nada de gas. Luego se introducen 4.4 g de CO_2 en el matraz. Al calentarse a 27 °C, el gas ejerce una presión de 730 mm Hg. ¿Qué volumen tiene el gas en mililitros?

56. ¿Qué masa de helio en gramos se requiere para llenar un globo de 5.0 L a una presión de 1.1 atm a 25 °C?

57. Un hidrocarburo con la fórmula general C_xH_y tiene un 92.26% de carbono. Por experimentos se sabe que 0.293 g del hidrocarburo llenan un matraz de 185 mL a 23 °C con una presión de 374 mm Hg. Determine la fórmula molecular del compuesto.

58. A 40 millas sobre la superficie terrestre la temperatura es de −23 °C y la presión es de sólo 0.20 mm Hg. ¿Qué densidad tiene el aire (M = 29.0 g/mol) a esta altura?

59. Un gas recién descubierto tiene una densidad de 2.39 g/L a 23.0 °C y 715 mm Hg. ¿Qué masa molar tiene el gas?

Presiones parciales de los gases

60. La atmósfera es una mezcla de gases con una presión total igual a la presión barométrica. Una muestra de la atmósfera a una presión total de 740 mm Hg se analiza para dar las siguientes presiones parciales: $P(N_2)$ = 575 mm Hg; $P(Ar)$ = 6.9 mm Hg; $P(CO_2)$ = 0.2 mm Hg; $P(H_2O)$ = 4.0 mm Hg.
(a) ¿Qué presión parcial tiene el O_2?
(b) Determine la fracción molar de cada gas.
(c) Dé la composición de esta mezcla en porcentaje por volumen de cada gas. Compare sus resultados con la tabla 14.1.

61. Una muestra de CO ejerce una presión de 45.6 mm Hg en un tanque de 56.0 L a 22.0 °C. Si este gas se libera en un cuarto con un volumen de 2.70×10^4 L, ¿qué presión parcial ejerce el CO (en mm Hg) en el cuarto a 22 °C?

62. La densidad del aire a 20.0 km sobre la superficie terrestre es de 92 g/m^3. La presión es de 42 mm Hg y la temperatura es de −63 °C. Suponiendo que la atmósfera contiene sólo O_2 y N_2, calcule (a) la masa molar media de la atmósfera y (b) la fracción molar de cada gas.

63. El benceno es un carcinógeno conocido (que causa leucemia y otros tipos de cancer en animales de laboratorio y seres humanos), pero también tiene efectos agudos. Por ejemplo, causa irritación de las mucosas a una concentración de 100 ppm, y narcosis fatal a 20,000 ppm. Calcule las presiones parciales en atmósferas a TPE que corresponden a estas concentraciones.

64. En un día de verano húmedo y lluvioso la presión parcial del vapor de agua en la atmósfera puede llegar a 25 mm Hg. Determine la fracción molar del vapor en la atmósfera en estas condiciones. Compare su resultado con la composición del aire seco dada en la tabla 14.1.

65. La fracción media *por peso* de vapor de agua y agua de nubes en la atmósfera terrestre es de aproximadamente 0.0025. Suponga que la atmósfera tiene dos componentes: "aire", con una masa molar de 29.2 g/mol, y vapor de agua. Calcule la fracción molar *media* del vapor de agua en la atracción gravitacional terrestre. Calcule la presión parcial *media* del vapor de agua. ¿Por qué es ésta tan pequeña en comparación con la presión parcial típica del vapor de agua en la superficie en un día veraniego lluvioso?

Comportamiento de gases reales

66. A partir de la densidad del agua líquida y su masa molar, calcule el volumen que ocupa 1 mol de agua líquida. Si el agua fuera un gas ideal a TPE, ¿qué volumen ocuparía un mol de vapor de agua? ¿Podemos alcanzar las condiciones TPE para el vapor de agua? ¿Por qué?

67. A altas temperaturas y presiones bajas los gases se comportan idealmente, pero a medida que se incrementa la presión el producto PV se vuelve mayor que el producto nRT. Explique esto en el nivel molecular.

68. A bajas temperaturas y presiones muy bajas los gases se comportan idealmente, pero a medida que se incrementa la presión el producto PV se vuelve mayor que el producto nRT. Explique esto en el nivel molecular.

69. A continuación se dan las densidades de los gases nobles líquidos y sus puntos de ebullición normales:

Gas	Punto de ebullición normal (K)	Densidad del líquido (g/cm^3)
He	4.2	0.125
Ne	27.1	1.20
Ar	87.3	1.40
Kr	120	2.42
Xe	165	2.95

Calcule el volumen que ocupa 1 mol de cada uno de estos líquidos. Comente cualquier tendencia que observe. ¿Qué volumen ocupa 1 mol de cada una de estas sustancias como gas ideal a TPE? Con base en estos cálculos, ¿cuál gas esperaría que muestre las mayores desviaciones respecto a la idealidad a temperatura ambiente?

Sustancias de la atmósfera

70. Nombre cinco sustancias útiles que se obtengan de la atmósfera, y describa dos usos de cada una.

71. Cite dos fuentes del elemento gaseoso helio.

72. El nitrógeno líquido tiene una densidad de 0.81 g/cm^3 en su punto de ebullición normal, 77 K. Calcule el volumen (a) a 77 K y 1 atm, y (b) a TPE, que ocupa 1.0 L de nitrógeno líquido después de evaporarse.

Reacciones químicas en la atmósfera

73. ¿Qué es un radical libre? Dé un ejemplo de reacción química que ocurra en la atmósfera y produzca un radical libre.

74. ¿Qué producto se forma cuando dos radicales metilo reaccionan entre sí?

75. Para las siguientes formas de nitrógeno más comunes en el entorno, escriba fórmulas químicas y dé el número de oxidación del nitrógeno:

(a) amoniaco
(b) aion amonio
(c) monóxido de dinitrógeno
(d) nitrógeno gaseoso
(e) ácido nítrico
(f) ácido nitroso
(g) dióxido de nitrógeno

76. Complete las siguientes ecuaciones (todos los reactivos y productos son gases):
(a) $O + O_2 \rightarrow$ (d) $H_2O \xrightarrow{h\nu}$
(b) $O_3 \xrightarrow{h\nu}$ (e) $NO_2 + NO_2 \rightarrow$
(c) $O + SO_2 \rightarrow$

77. Complete las siguientes ecuaciones (todos los reactivos y productos son gases):
(a) $O + H_2O \rightarrow$ (c) $RH + OH \rightarrow$
(b) $NO_2 + OH \rightarrow$ (d) $CO + OH \rightarrow$

78. Describa y escriba una ecuación para una reacción química que
(a) Consuma CO en la atmósfera.
(b) Consuma CO_2 en la atmósfera.

(Remítase al capítulo 12 (*pág. 550*) para obtener los detalles del enrarecimiento de ozono en la estratosfera y contestar las preguntas 79-81.)

79. Escriba los productos de las siguientes reacciones que ocurren en la estratosfera.
(a) $CF_3Cl + h\nu \longrightarrow$ (F—C(F)(F)—Cl)
(b) $Cl + O_3 \rightarrow$
(c) $ClO + O \rightarrow$

80. La molécula CF_4 (F—C(F)(F)—F) no se considera que participe en el enrarecimiento del ozono. ¿Puede explicar por qué?

81. La molécula CH_3F tiene un potencial de enrarecimiento del ozono mucho menor que la molécula correspondiente CH_3Cl. ¿Puede explicar por qué?

Contaminación del aire

82. Defina la contaminación del aire en términos de los tipos de contaminantes, sus fuentes y los daños que causan.

83. Explique cómo las partículas pueden contribuir a la contaminación del aire.

84. ¿Qué es adsorción? ¿Qué es absorción?

85. Suponga que se usa piedra caliza ($CaCO_3$) para eliminar el 90% del azufre de 4 toneladas métricas de hulla que contienen 2% de S. El producto es $CaSO_4$; [$CaCO_3(s) + SO_3(g) \rightarrow CaSO_4(s) + CO_2(g)$]. Calcule la masa en toneladas métricas de piedra caliza requerida.

86. Cerca de 65 millones de toneladas métricas de SO_2 ingresan en la atmósfera cada año por la quema de hulla. Si la hulla contiene en promedio 2% de S, ¿cuántas toneladas métricas de hulla se quemaron para producir tanto SO_2? Una planta eléctrica de 1000 MW quema unas 700 toneladas métricas de hulla por hora. Calcule el número de horas en que se quemará en una de estas plantas la cantidad de hulla antes calculada.

87. ¿Qué masa de gasolina debe quemarse según la ecuación para

$$C_8H_{18}(\ell) + \tfrac{17}{2}\,O_2(g) \longrightarrow 8\,CO(g) + 9\,H_2O(g)$$

para lograr que una cochera con dimensiones de 7 m × 3 m × 3 m contenga una concentración de CO de 1000 ppm? (Suponga condiciones TPE.)

Contaminación del aire urbano

88. Dé un ejemplo de reacción fotoquímica. ¿Todos los fotones de luz tienen suficiente energía para causar reacciones fotoquímicas? Explique con ejemplos.

89. Cite las dos reacciones que explican la producción de radicales libres O en la troposfera.

90. ¿A qué óxido se debe la naturaleza reductora del esmog industrial (de Londres)? Mencione los dos combustibles cuya quema produce este óxido. Escriba una ecuación para la oxidación subsecuente de este óxido.

91. ¿Cuáles son los dos gases que constituyen oxidantes que contienen cantidades apreciables de esmog fotoquímico? ¿Cuál es la fuente de energía para la formación de ese esmog?

92. ¿Qué reacción atmosférica favorece la formación de monóxido de nitrógeno, NO? Explique por qué la formación de NO en una cámara de combustión es similar a la formación de NH_3 en un reactor diseñado para fabricar amoniaco.

93. Mencione los dos gases ácidos que son los principales causantes de la lluvia ácida. Escriba ecuaciones para la formación de los respectivos ácidos que esos gases pueden formar.

94. Dé un ejemplo de ozono atmosférico que sea benéfico y uno que sea perjudicial. Explique cómo es benéfico y cómo es perjudicial el ozono.

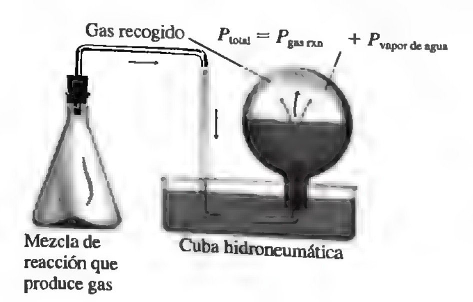
95. Se sabe que el contaminante del aire dióxido de azufre, SO_2, incrementa la mortalidad en las personas expuestas a él durante 24 h a una concentración de 0.175 ppm. (Una parte por millón equivale a 1 L de SO_2 dispersado en un millón de litros de aire.)
(a) ¿Qué presión parcial tiene el SO_2 cuando su concentración es de 0.175 ppm?
(b) ¿Qué fracción molar tiene el SO_2 en la misma concentración?
(c) Suponiendo que el aire está a TPE, ¿qué masa en microgramos de SO_2 está presente en 1 m^3?

Preguntas generales

96. Se puede preparar acetileno permitiendo que carburo de calcio reaccione con agua.

$$CaC_2(s) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_2(g) + Ca(OH)_2(ac)$$

Suponga que coloca 2.65 g de CaC_2 en agua en exceso, y recoge el acetileno sobre agua como se muestra en la figura. El volumen del acetileno y el vapor de agua es de 795 mL a 25.0 °C y una presión barométrica de 735.2 mm Hg. Corrija por la presión parcial del vapor de agua en la muestra de gas y calcule el porcentaje de rendimiento de acetileno. La presión de vapor del agua a 25 °C es de 23.8 mm Hg.



97. Se puede preparar cloruro de hidrógeno, HCl, por reacción directa de H_2 y Cl_2 en presencia de luz. Suponga que 3.0 g de H_2 se mezclan con 140 g de Cl_2 en un matraz de 10 L a 28 °C. Antes de la reacción:
(a) ¿Qué presión parcial tiene cada reactivo?
(b) Calcule la presión total de los gases en el matraz.
Después de la reacción:
(c) Calcule la presión total en el matraz.
(d) ¿Qué reactivo queda en el matraz? ¿Cuántos moles de él quedan?
(e) ¿Qué presión parcial tiene cada gas en el matraz?
(f) ¿Qué presión habrá dentro del matraz si la temperatura se eleva a 40 °C?

98. Una de las principales fuentes de SO_2 en la atmósfera es la oxidación del H_2S producido por la descomposición de materia orgánica. En todo el mundo se producen unas 100 millones de toneladas métricas de H_2S de fuentes que incluyen los océanos, ciénagas, pantanos y marismas. La reacción en la que las moléculas de H_2S se oxidan a SO_2 interviene el O_3. Escriba una ecuación en la que una molécula de cada reactivo se combine para formar dos moléculas de productos, una de las cuales es SO_2. Luego calcule la producción anual en toneladas de H_2SO_4, suponiendo que todo este SO_2 se convierte en ácido sulfúrico.

Aplicación de conceptos

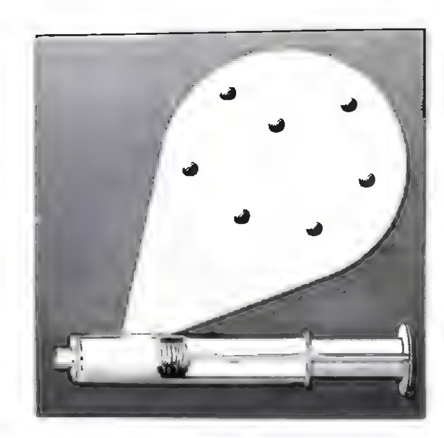
99. Considere una muestra de N_2(g) en condiciones en las que obedece la ley de los gases ideales con exactitud. ¿Cuáles de las afirmaciones siguientes son ciertas?
(a) Una muestra de Ne(g) en las mismas condiciones debe de obedecer la ley de los gases ideales con exactitud.
(b) La velocidad con que se mueve una molécula dada de N_2 cambia de un momento a otro.
(c) Algunas moléculas de N_2 se mueven más lentamente que algunas de las moléculas de una muestra de O_2(g) en las mismas condiciones.
(d) Algunas moléculas de N_2 se mueven más lentamente que algunas de las moléculas de una muestra de Ne(g) en las mismas condiciones.
(e) Cuando chocan dos moléculas de N_2, es posible que ambas se pueden estar moviendo más rápidamente después de la colisión que antes.

100. ¿Cuál de las gráficas que se muestran representaría mejor la distribución de velocidades moleculares de los gases acetileno (C_2H_2) y N_2? Ambos gases están en el mismo matraz con una presión total de 750 mm Hg. La presión parcial de N_2 es de 500 mm Hg.

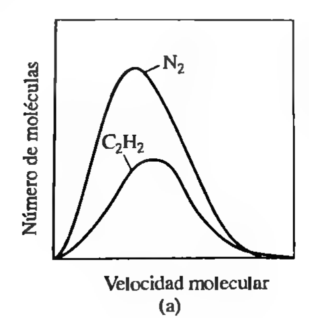
101. Dibuje una curva que represente la distribución de velocidades moleculares de los gases etano (C_2H_6) y F_2 cuando ambos están en el mismo matraz con una presión total de 720 mm Hg y el F_2 tiene una presión parcial de 540 mm Hg.

102. En este capítulo presentamos las leyes de Boyle, Charles y Avogadro como enunciados y como relaciones matemáticas. Exprese cada ley gráficamente.

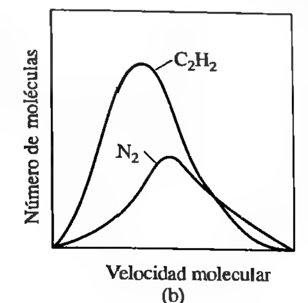
103. El dibujo que sigue representa gas capturado en una jeringa (el extremo de la aguja se selló después de capturar el gas) a temperatura y presión ambientes. Redibuje la jeringa y el gas para mostrar qué aspecto tendrían en las condiciones siguientes. Suponga que el émbolo puede moverse libremente pero el gas no puede escapar.
(a) La temperatura del gas se reduce a la mitad.
(b) La presión del gas se reduce a la mitad de su valor inicial.
(c) La temperatura del gas se triplica y la presión se duplica.



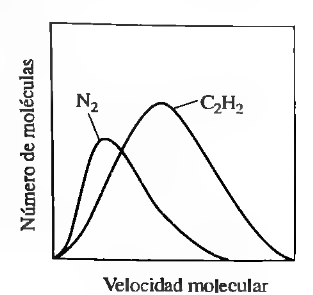
104. Una reacción en fase gaseosa ocurre en una jeringa a temperatura y presión constantes. Si el volumen inicial es de 40 cm^3 y el final es de 60 cm^3, ¿cuál de las siguientes reacciones generales ocurrió? Explique su razonamiento.
(a) $A(g) + B(g) \rightarrow AB(g)$
(b) $2\,A(g) + B(g) \rightarrow A_2B(g)$
(c) $2\,AB_2(g) \rightarrow A_2(g) + 2\,B_2(g)$
(d) $2\,AB(g) \rightarrow A_2(g) + B_2(g)$
(e) $2\,A_2(g) + 4\,B(g) \rightarrow 4\,AB(g)$



(a)

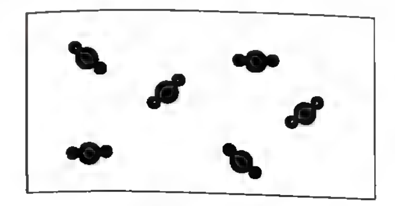


(b)

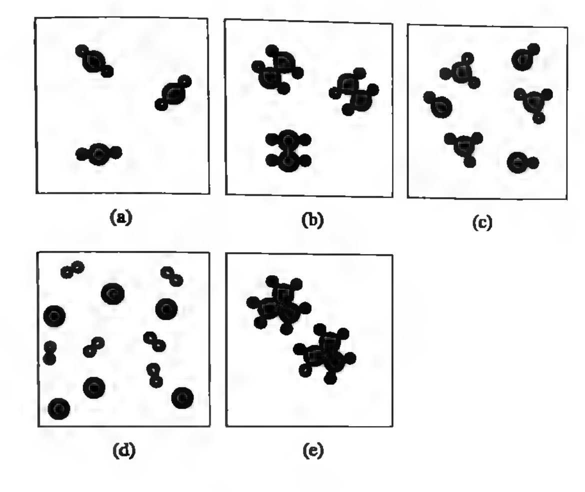


(c)

105. Las moléculas de gas del rectángulo sufren una reacción a



temperatura y presión constantes. Si el volumen inicial es de 1.8 L y el final es de 0.9 L, ¿cuál de los cuadrados que siguen podría representar los productos de la reacción? Explique su razonamiento.



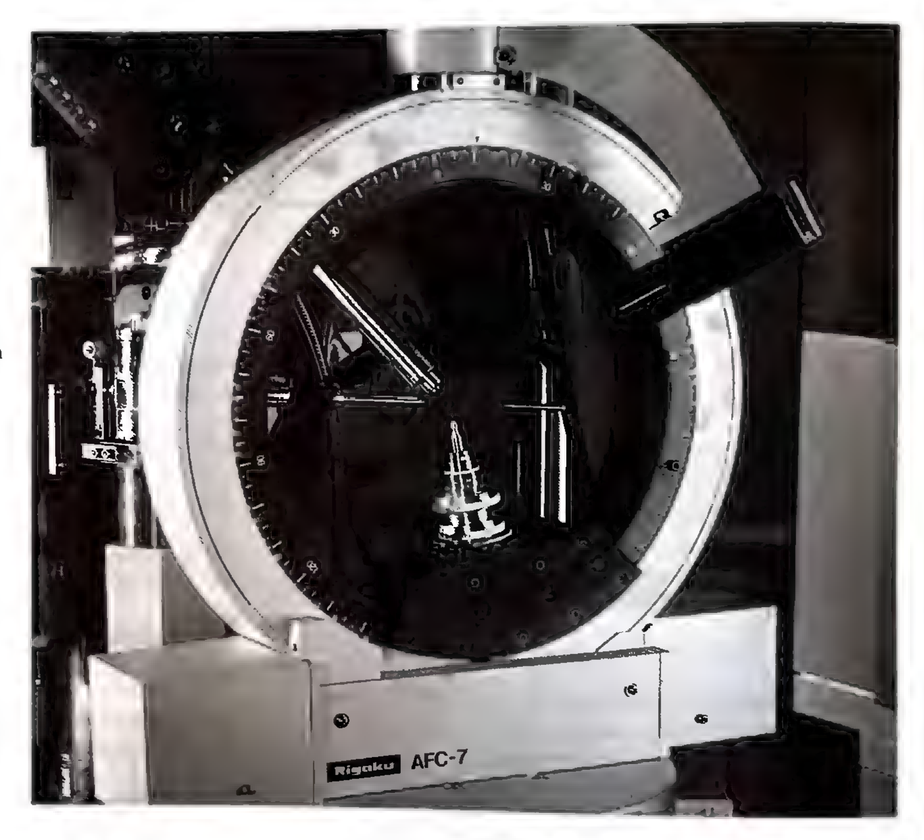
106. Una sustancia se analiza y se determina que contiene 85.7% de carbono y 14.3% de hidrógeno por masa. Una muestra gaseosa de la sustancia tiene una densidad de 1.87 g/L a TPE.
(a) ¿Qué masa molar tiene el compuesto?
(b) Dé las fórmulas empírica y molecular del compuesto.
(c) Dibuje dos posibles estructuras de Lewis para las moléculas del compuesto.

107. Un compuesto contiene 37.5% de C, 3.15% de H y 59.3% de F por masa. Cuando 0.298 g del compuesto se calienta a 50 °C en un matraz de 125 mL que antes estaba vacío, se mide una presión de 750 mm Hg. El compuesto tiene tres isómeros.
(a) ¿Qué masa molar tiene el compuesto?
(b) Dé las fórmulas empírica y molecular del compuesto.
(c) Dibuje la estructura de Lewis de cada isómero del compuesto.

108. Un día de invierno muy frío usted y un amigo compran en un comercio un globo inflado con helio. Al salir de la tienda y caminar por la calle, su amigo nota que el globo no está tan lleno como estaba en la tienda. Él dice que el globo está defectuoso y quiere devolverlo. ¿Está usted de acuerdo con él? Explique por qué sí o por qué no.

CAPÍTULO

15 Estado líquido, estado sólido y materiales modernos



Estudio del xenón sólido en un difractómetro de rayos X. Los rayos X tienen longitudes de onda similares al espaciado que hay entre los átomos de xenón y se difractan al atravesar el cristal. Una medición cuidadosa de los patrones de difracción dice a los científicos mucho acerca de la disposición de los átomos de xenón a bajas temperaturas y altas presiones. • Si hubiera un planeta en el que el xenón fuera tan abundante como el agua lo es en la Tierra, una cosa sería segura: no habría "icebergs" de xenón flotando en los océanos de xenón líquido. ¿Sabe por qué? Esta pregunta se explica en el problema sinóptico al final del capítulo. *(Cortesía de Oxford Cryosystems)*

En los estados condensados de la materia los átomos, moléculas o iones están lo bastante cercanos unos a otros como para tocarse. El hecho de que sus partículas puedan generalmente tocarse confiere a los sólidos y líquidos una propiedad muy diferente de las de los gases: casi no pueden comprimirse. Los líquidos se parecen a los gases en cuanto a que sus partículas individuales, sean átomos, moléculas o iones (en el caso de los compuestos iónicos fundidos) se pueden mover libremente. Por ello, los líquidos pueden fluir y llenar un recipiente hasta cierto nivel. Los sólidos, en cambio, se componen de partículas que están en posiciones relativamente fijas sin poderse mover distancias apreciables; sólo vibran alrededor de esas posiciones. El resultado es que los sólidos tienen una forma definida.

Cuando las partículas de un sólido reciben suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción que las mantienen en su lugar, el sólido se funde. En los líquidos y sólidos moleculares, las moléculas que tienen suficiente energía también pueden abandonar la superficie y pasar al estado gaseoso. En el proceso inverso, cuando se quita energía a una muestra de materia, los gases se condensan a líquidos o sólidos, y los líquidos se solidifican. Como veremos en este capítulo, todas estas propiedades de los líquidos y sólidos tienen gran importancia práctica.

15.1 EL ESTADO LÍQUIDO

A temperaturas suficientemente bajas, casi todos los gases se condensan a líquidos. Ocurre la condensación cuando la mayor parte de las moléculas ya no tiene suficiente energía cinética para vencer sus atracciones intermoleculares (⇦ *pág. 423*). Casi todos los líquidos son sustancias cuya temperatura de condensación es mayor que la temperatura ambiente, e incluyen sustancias tan comunes como el agua, el alcohol y la gasolina. Sin embargo, hay algunos líquidos, como las sales fundidas y los polímeros líquidos, que no tienen un estado de vapor correspondiente, así que la condensación de sus vapores no tiene sentido.

En un líquido las moléculas están muy juntas, así que, a diferencia de los gases, los líquidos son muy poco compresibles. No obstante, las moléculas conservan suficiente movilidad como para que el líquido fluya. En la nanoescala, los líquidos sólo tienen una estructura regular en regiones muy pequeñas, y casi todas las moléculas se siguen moviendo aleatoriamente. Puesto que son difíciles de comprimir y sus moléculas se mueven en todas direcciones, los líquidos confinados pueden transmitir una presión aplicada igualmente en todas direcciones. Esta propiedad se aprovecha en los fluidos hidráulicos que operan dispositivos mecánicos como los frenos de automóvil, y los alerones y timones de los aviones.

A diferencia de los gases, los líquidos tienen *propiedades de superficie*. Las moléculas que están debajo de la superficie del líquido están rodeadas totalmente por otras moléculas y experimentan atracciones intermoleculares en todas direcciones. En contraste, las moléculas en la superficie sólo son atraídas por las moléculas que están aba-

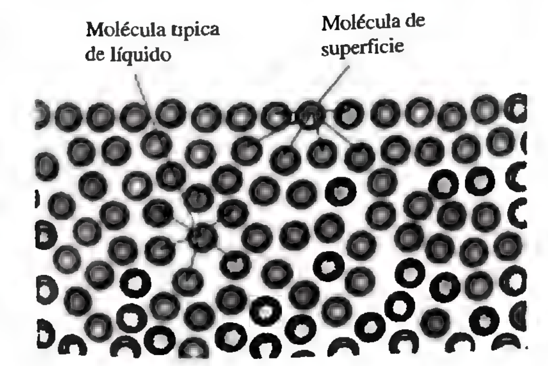


Figura 15.1 Tensión superficial. La tensión superficial es la energía requerida para expandir la superficie de un líquido, y surge de la diferencia entre las fuerzas que actúan sobre una molécula dentro de la fase líquida y las que actúan sobre una molécula que está en la superficie del líquido.

Una clase de sustancias llamadas tensoactivos (de los cuales los jabones y detergentes son ejemplos) se pueden disolver en agua y reducir drásticamente su tensión superficial. Cuando esto sucede, el agua "moja más" y limpia mejor. Puede verse el efecto de un tensoactivo comparando cómo el agua pura forma gotas semiesféricas en una superficie como la tapa del motor de un automóvil, mientras que una solución jabonosa no forma tales gotas en la misma superficie. Los tensoactivos se estudian en la sección 16.12.

TABLA 15.1 Tensiones superficiales de algunos líquidos

Compuesto	Fórmula	Tensión superficial (J/m^{2*} a 20 °C)
Benceno	C_6H_6	2.85×10^{-2}
Cloroformo	$CHCl_3$	2.68×10^{-2}
Etanol	CH_3CH_2OH	2.23×10^{-2}
Octano	C_8H_{18}	2.16×10^{-2}
Mercurio	Hg	46×10^{-2}
Agua	H_2O	7.29×10^{-2}

*Las unidades de tensión superficial están relacionadas con el trabajo (en joules) requerido para expandir una unidad de área superficial (m^2).

jo o a los lados (Figura 15.1). Esta desigualdad de las fuerzas de atracción en la superficie del líquido hace que la superficie se contraiga, igual que la superficie de un globo se contrae cuando no hay aire adentro. La energía requerida para expandir una superficie líquida se denomina **tensión superficial,** y es más alta para los líquidos que tienen atracciones intermoleculares fuertes. Por ejemplo, la tensión superficial del agua es alta en comparación con la de casi todos los demás líquidos (Tabla 15.1) a causa del gran número de puentes de hidrógeno que mantienen unidas las moléculas del agua (⇐ *pág. 426*). La altísima tensión superficial del mercurio se debe a los fuertes enlaces metálicos (Sección 15.8) que mantienen unidos a los átomos de Hg en el líquido.

Aunque su densidad es mayor que la del agua, algunos insectos pueden caminar sobre su superficie, y los objetos metálicos pequeños pueden "flotar". La tensión superficial impide que los objetos rompan la superficie y se hundan. La tensión superficial explica la forma casi esférica de las gotitas de agua que descansan sobre superficies enceradas. Una esfera tiene menor área superficial por volumen que cualquier otra forma, de modo que en una gotita esférica hay menos moléculas que experimentan fuerzas de atracción desiguales en la superficie.

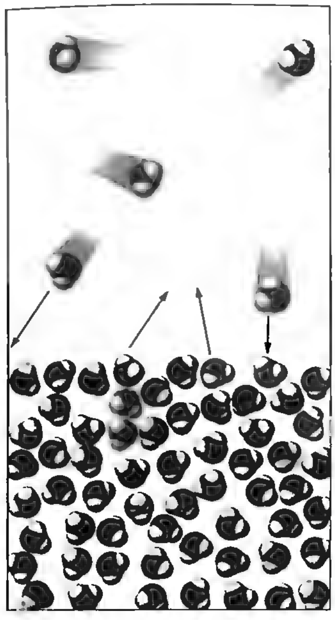


Figura 15.2 Moléculas en las fases líquida y gaseosa. Todas las moléculas de ambas fases están en movimiento, aunque las distancias que se recorren en el líquido antes de una colisión son pequeñas. Como indican las flechas, algunas de las moléculas de la fase líquida se están moviendo con suficiente energía cinética como para vencer las fuerzas intermoleculares del líquido y escapar hacia la fase gaseosa. Al mismo tiempo, algunas moléculas del gas reingresan en el líquido (también se indica con flechas).

Ejercicio 15.1 Explicación de diferencias en tensión superficial

El cloroformo ($CHCl_3$) tiene una tensión superficial a 20 °C de 2.68×10^{-2} J/m^2, mientras que el bromoformo ($CHBr_3$) tiene una tensión superficial más alta de 4.11×10^{-2} J/m^2 a la misma temperatura. Explique esta observación en términos de fuerzas intermoleculares.

Ejercicio 15.2 Predicción de la tensión superficial

Prediga cuál compuesto de la tabla 15.1 tiene una tensión superficial más parecida a la de (a) glicerol, que tiene tres grupos —OH (⇐ *pág. 361*), y (b) decano, $C_{10}H_{22}$.

Vaporización y condensación

Al igual que las moléculas de un gas, las de un líquido están en constante movimiento y tienen una gama de energías cinéticas como la que se muestra en la figura 14.6 (⇐ *pág. 617*). Algunas moléculas tienen más energía cinética que la energía potencial de las fuerzas de atracción intermoleculares que mantienen juntas las moléculas del líquido. Si una de esas moléculas está en la superficie del líquido y se está moviendo en la dirección correcta, abandonará la fase líquida e ingresará en la fase gaseosa (Figura 15.2). Este proceso se llama **vaporización** o **evaporación.** Puesto que moléculas con alta energía salen del líquido y se llevan consigo algo de su energía, el proceso de vaporización sólo puede continuar si se suministra energía adicional al

líquido para producir más moléculas con suficiente energía como para evaporarse. Por tanto, el proceso de vaporización es *endotérmico* (el calor requerido se llama calor de vaporización (⇐ *pág. 232*).

Ejercicio 15.3 Enfriamiento por evaporación

En algunos países en los que no es fácil conseguir refrigeración eléctrica, el agua potable se enfría colocándola en ollas de barro poroso. El agua atraviesa lentamente las paredes de barro de la olla y cuando llega a la superficie exterior se evapora. Explique cómo esto enfría el agua del interior.

Una molécula en la fase gaseosa tarde o temprano transferirá parte de su energía cinética al chocar con moléculas gaseosas más lentas o con objetos sólidos. Si por casualidad tal molécula entra en contacto otra vez con la superficie del líquido, podrá reingresar en la fase líquida en un proceso llamado **condensación.** El efecto global del reingreso de moléculas en la fase líquida es la liberación del calor de vaporización, lo que convierte a la condensación en un proceso exotérmico. El calor que se desprende es igual al que se absorbe cuando ocurre la vaporización.

$$\text{Líquido} \underset{\text{calor de condensación}}{\overset{\text{calor de vaporización}}{\rightleftharpoons}} \text{Gas} \qquad \Delta H_{\text{vaporización}} = -\Delta H_{\text{condensación}}$$

La energía térmica transferida durante un cambio de estado a presión constante es un cambio de entalpía, ΔH (⇐ *pág. 238*).

Por ejemplo, la cantidad de calor necesaria para vaporizar totalmente 1 mol de agua (el *calor molar de vaporización*) una vez que ha alcanzado el punto de ebullición de 100 °C, y la cantidad de calor que se libera cuando 1 mol de agua a 100 °C se condensa a agua líquida a 100 °C (el *calor molar de condensación*) son

$$H_2O(\ell) \longrightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H_{vap} = +40.7 \text{ kJ/mol}$$
$$H_2O(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H_{cond} = -40.7 \text{ kJ/mol}$$

La energía térmica absorbida durante la evaporación se llama calor latente de vaporización, y depende un poco de la temperatura: a 100 °C, ΔH_{vap} (H_2O) = 40.7 kJ/mol, pero a 25 °C el valor es de 44 kJ/mol. (⇐ *pág. 238*)

La tabla 15.2 ilustra la influencia de las fuerzas intermoleculares sobre los calores de vaporización y los puntos de ebullición. En la serie de moléculas no polares y de los gases nobles, al aumentar el tamaño de las moléculas y el número de electrones en ellas, se hacen evidentes las crecientes fuerzas de London (⇐ *pág. 423*) ya que aumenta el valor de ΔH_{vap} y del punto de ebullición. Una comparación de HF y H_2O con el metano, moléculas que tienen el mismo número de electrones, muestra el efecto de los puentes de hidrógeno.

El problema de desafío conceptual PC-15.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejemplo de resolución de problemas 15.1 Entalpía de vaporización

Se coloca 1.00 L de agua (unas 4 tazas) en una cuba y se somete a evaporación a 100 °C. ¿Cuánta energía térmica habrá absorbido el agua (a presión constante) para vaporizarse totalmente? (La densidad del agua a 100 °C es de 0.958 g/mL.)

Respuesta 2.17×10^3 kJ

Explicación Necesitamos tres datos para resolver este problema:

(a) ΔH_{vap} para el agua es de 40.7 kJ/mol a 100 °C (Tabla 15.2).
(b) Necesitamos la densidad del agua porque ΔH_{vap} tiene unidades de kJ/mol, así que primero debemos calcular la masa de agua y luego el número de moles.
(c) La masa molar del agua es de 18.02 g/mol.

Dada la densidad del agua, un volumen de 1.00 L (o 1.00×10^3 cm^3) equivale a 958 g, y esta masa a su vez equivale a 53.2 mol de agua. Por tanto,

$$\text{Calor requerido para la vaporización} = 53.2 \text{ mol de } H_2O \times \left(\frac{40.7 \text{ kJ}}{\text{mol}}\right) = 2.17 \times 10^3 \text{ kJ}$$

Este cambio de entalpía de 2170 kJ equivale a la cuarta parte de la energía que un estadounidense representativo consume como alimentos en un día.

Práctica de resolución de problemas 15.1

Una tormenta deposita 2.5×10^{10} kg de lluvia. Utilizando el calor de vaporización del agua a 25 °C de 44.0 kJ/mol, calcule la cantidad de energía térmica, en joules, que se transfiere al formarse esta cantidad de lluvia. ¿El proceso es exotérmico o endotérmico?

TABLA 15.2 **Entalpías molares de vaporización y puntos de ebullición de algunas sustancias comunes**

Sustancia	Número de electrones	ΔH_{vap} (kJ/mol)*	Punto de ebullición (°C) (presión de vapor = 760 mm Hg)
Moléculas polares			
SO_2	32	26.8	−10.0
HF	10	25.2	19.7
HCl	18	17.5	−84.8
NH_3	10	25.1	−33.4
H_2O	10	40.7	100.0
HBr	36	19.3	−66.5
HI	54	21.2	−35.1
Gases nobles			
He	2	0.08	−269.0
Ne	10	1.8	−246.0
Ar	18	6.5	−185.9
Xe	54	12.6	−107.1
Moléculas no polares			
H_2	2	0.90	−252.8
O_2	16	6.8	−183.0
F_2	18	6.54	−188.1
Cl_2	34	20.39	−34.6
Br_2	70	29.54	59.6
CH_4 (metano)	10	8.9	−161.5
C_2H_6 (etano)	22	15.7	−88.6
C_3H_8 (propano)	26	19.0	−42.1
C_4H_{10} (butano)	34	24.3	−0.5

*ΔH_{vap} se da en el punto de ebullición normal del líquido.

Ejercicio 15.4 **Estimación ΔH_{vap}**

Utilizando los datos de la tabla 15.2, estime ΔH_{vap} y el punto de ebullición del Kr. Haga lo mismo con el NO_2. (*Sugerencia:* Escoja una sustancia de la tabla que tenga un número similar de electrones.)

Ejercicio 15.5 **Significado de los puntos de ebullición**

(a) El cloro y el bromo son halógenos diatómicos. Explique la diferencia en sus puntos de ebullición. (b) El metano y el amoniaco tienen el mismo número de electrones. Explique la diferencia entre sus puntos de ebullición.

15.2 EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR: PRESIÓN DE VAPOR

La tendencia de un líquido a vaporizarse es su **volatilidad.** Cuanto más alta es la temperatura, mayor es la volatilidad porque una fracción mayor de las moléculas tiene suficiente energía para vencer las fuerzas de atracción en la superficie del líquido. Experiencias cotidianas como calentar agua o sopa en la estufa, o verter un líquido en un pavimento caliente en el verano, nos dicen que aumentar la temperatura del líquido hace que la evaporación ocurra más fácilmente. Recíprocamente, a temperaturas más bajas la volatilidad de un líquido es menor.

El problema de desafío conceptual PC-15.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Un líquido en un recipiente abierto tarde o temprano se evaporará totalmente porque las corrientes de aire y la difusión se llevan a la mayor parte de las moléculas en fase gaseosa antes de que puedan reingresar en la fase líquida. En cambio, en un recipiente cerrado las moléculas no pueden escapar. Si un líquido se inyecta en un recipiente que contiene un vacío perfecto, sin que haya otra sustancia presente, la tasa de vaporización (el número de moléculas que se vaporizan por unidad de tiempo) al principio excederá la tasa de condensación. La presión del gas sobre el líquido aumentará a medida que aumente el número de moléculas en fase gaseosa. Finalmente, el sistema alcanzará un estado de *equilibrio dinámico* en el que las moléculas entran y salen del estado líquido con la misma frecuencias (***pág. 569***). Una vez alcanzado el equilibrio, parece que ha cesado la vaporización. En este punto la presión del gas dejará de aumentar; su presión es la **presión de vapor de equilibrio** (o sólo **presión de vapor**) del líquido. Como cabe esperar, la presión de vapor de un líquido aumenta al aumentar la temperatura (Figura 15.3).

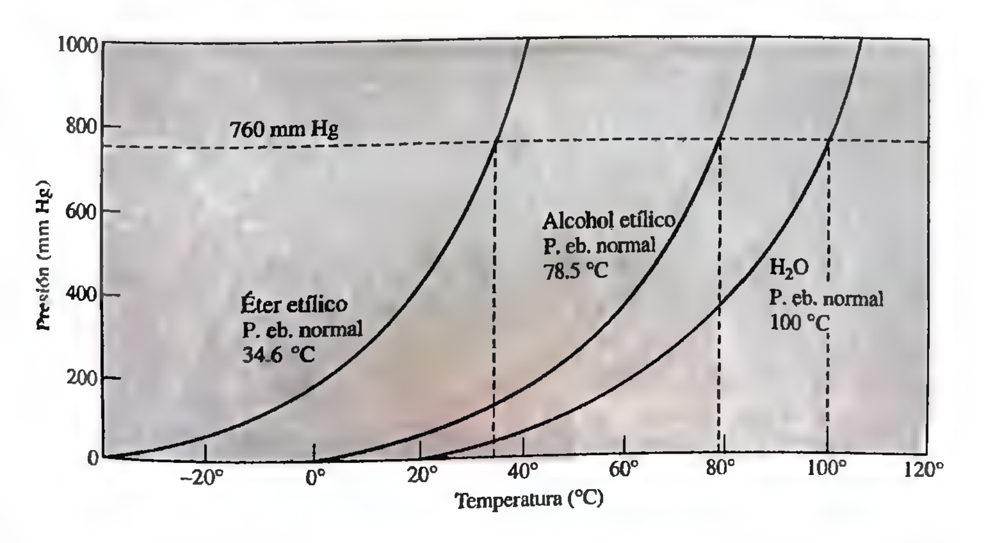
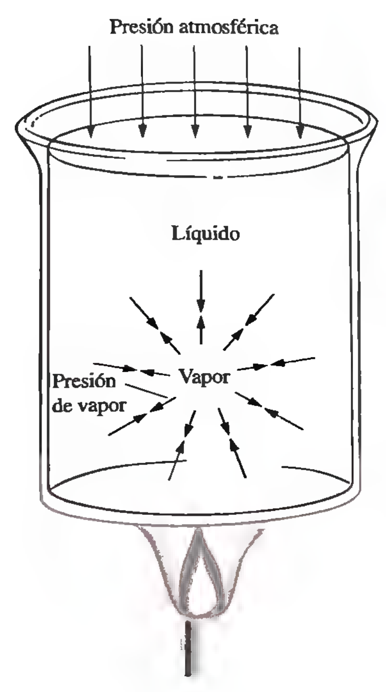


Figura 15.3 **Curvas de presión de vapor para el éter etílico ($C_2H_5OC_2H_5$), el alcohol etílico (C_2H_5OH) y el agua.** Cada curva representa las condiciones de T y P en las que las dos fases (líquido puro y su vapor) están en equilibrio. Un compuesto es líquido en la región de temperatura y presión a la izquierda de su curva, y es un vapor a todas las temperaturas y presiones a la derecha de su curva.

Figura 15.4 Líquido en ebullición. Un líquido hierve cuando su presión de vapor en equilibrio es igual a la presión atmosférica. Las burbujas de vapor que se forman dentro del líquido consisten en el mismo tipo de moléculas (H_2O en este caso) que el líquido. *(C.D. Winters)*



Formación de burbujas en un líquido en ebullición. Cuando la presión de vapor del líquido es igual a la presión externa, el líquido hierve. Se pueden formar burbujas en cualquier punto del líquido.

Si un líquido se coloca en un recipiente abierto y se calienta, tarde o temprano se llegará a una temperatura en la que la presión de vapor del líquido será igual a la presión atmosférica. Por debajo de esta temperatura, sólo las moléculas que están en la superficie del líquido pueden pasar a la fase gaseosa, pero cuando la presión de vapor es igual a la presión atmosférica, el líquido comienza a vaporizarse por toda su extensión. Se forman burbujas de vapor y de inmediato suben a la superficie por su menor densidad. Se dice que el líquido está en **ebullición** (Figura 15.4). La temperatura en la que la presión de vapor de equilibrio es igual a la presión atmosférica es el **punto de ebullición** del líquido. Si la presión atmosférica es de 1 atm, la temperatura recibe el nombre de **punto de ebullición normal.** Los puntos de ebullición que se muestran en la tabla 15.2 son normales.

Cuanto más baja es la presión atmosférica, más baja es la presión de vapor a la que puede haber ebullición: el punto de ebullición es más bajo. Se requiere más tiempo para cocer un huevo en las montañas (donde la presión atmosférica es menor) que al nivel del mar, porque el agua a mayor altitud hierve a una temperatura más baja. En Salt Lake City, Utah, donde la presión barométrica media es de unos 650 mm Hg, el agua hierve a 95 °C. (Remítase a la Figura 15.3.)

Para reducir los tiempos de cocción podemos usar una olla a presión. Éste es un recipiente sellado (con una válvula de seguridad) que permite al vapor de agua acumularse hasta ejercer presiones un poco mayores que la presión atmosférica externa. A la presión más alta, el punto de ebullición del agua es más alto y los alimentos se cocinan más rápidamente.

Ejercicio 15.6 Estimación de puntos de ebullición

Use la figura 15.3 para estimar los puntos de ebullición de los líquidos que siguen a presiones distintas de 1 atm (760 mm Hg):

(a) Alcohol etílico a 400 mm Hg
(b) Éter etílico a 200 mm Hg
(c) Agua a 400 mm Hg

Ejercicio 15.7 **¿Por qué se forman las burbujas?**

Uno de sus compañeros cree que las burbujas de un líquido en ebullición contienen aire. Explíquele su error y dígale lo que son realmente las burbujas. ¿Qué experimento podría efectuar para demostrar que las burbujas no son de aire?

15.3 CAMBIOS DE FASE: SÓLIDOS, LÍQUIDOS Y GASES

Cuando un sólido se calienta, su temperatura aumenta. A menos que el sólido se descomponga primero, se llegará a una temperatura en la que la vibración de las moléculas o de los iones es tan violenta que se salen de sus posiciones fijas. La estructura del sólido se colapsa y el sólido se funde o derrite (Figura 15.5). Esta temperatura es el punto de fusión del sólido. La fusión requiere una transferencia de energía, el calor de fusión, del entorno hacia el sistema. El calor molar de fusión *(← pág. 232)* es la energía térmica necesaria para fundir 1 mol de un sólido puro. Los sólidos con calores de fusión elevados suelen fundirse a altas temperaturas, y los sólidos con calores de fusión bajo suelen fundirse a bajas temperaturas. Lo contrario de la fusión es la *solidificación* o **cristalización,** que siempre es un proceso exotérmico. El calor molar de cristalización tiene la misma magnitud que el calor molar de fusión, pero el signo opuesto.

$$\text{Sólido} \underset{\text{calor de cristalización}}{\overset{\text{calor de fusión}}{\rightleftharpoons}} \text{Líquido} \qquad \Delta H_{\text{fusión}} = -\Delta H_{\text{cristalización}}$$

Algunos sólidos no tienen puntos de fusión medibles y algunos líquidos no tienen puntos de ebullición medibles porque el aumento de temperatura hace que se descompongan químicamente antes de fundirse o hervir. La preparación de dulce de maní que describimos al principio de la sección 1.4 *(← pág. 7)*, es un ejemplo: la sacarosa fundida se carboniza antes de hervir, pero produce un dulce muy sabroso.

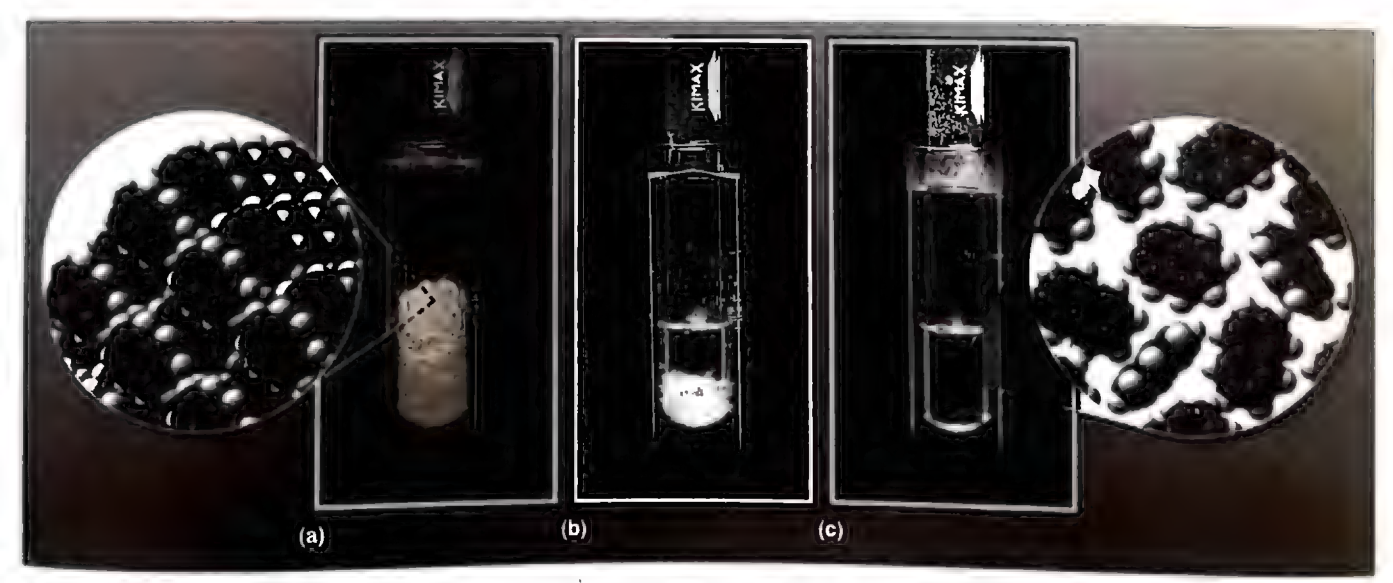


Figura 15.5 **Fusión de naftaleno, $C_{10}H_8$, a 80.22 °C.** (a) Los cristales de naftaleno están a una temperatura apenas por debajo de la de fusión. (b) La fusión inicia a 80.22 °C. (c) Toda la muestra está fundida. Observe que una parte del naftaleno se sublimó. *(C.D. Winters)*

TABLA 15.3 Entalpías de fusión y puntos de fusión de algunos sólidos

Sólido	Punto de fusión (°C)	Entalpía de fusión (kJ/mol)	Tipo de fuerzas intermolares
Sólidos moleculares: moléculas no polares			
O_2	−248	0.445	Estas moléculas sólo tienen fuerzas de London (que aumentan al aumentar el número de electrones).
F_2	−220	1.020	
Cl_2	−103	6.406	
Br_2	−7.2	10.794	
Sólidos moleculares: moléculas polares			
HCl	−114	1.990	Todas estas moléculas tienen fuerzas de London intensificadas por fuerzas dipolo-dipoio. El agua también forma muchos puentes de hidrógeno.
HBr	−87	2.406	
HI	−51	2.870	
H_2O	0	6.020	
H_2S	−86	2.395	
Sólidos iónicos			
NaCl	800	30.21	Todos los sólidos iónicos tienen fuertes atracciones entre iones con carga opuesta.
NaBr	747	25.69	
NaI	662	21.95	

En la tabla 15.3 se dan como ejemplos los puntos de fusión y los calores de fusión de compuestos de tres clases: (a) sólidos moleculares no polares, (b) sólidos moleculares polares, algunos de los cuales pueden formar puentes de hidrógeno, y (c) sólidos iónicos. Los sólidos formados por moléculas no polares de bajo peso molecular tienen los puntos de fusión más bajos, porque las atracciones intermoleculares son las más débiles. Estas moléculas se mantienen unidas únicamente por fuerzas de London (⇐ *pág. 424*), y forman sólidos con puntos de fusión tan bajos que casi nunca los encontramos como sólidos. El punto de fusión y el calor de fusión de los sólidos moleculares no polares aumentan al aumentar el número de electrones (y por tanto al aumentar la masa molar) porque las fuerzas de London se hacen más intensas. Los compuestos iónicos de la tabla 15.3 tienen los puntos de fusión y calores de fusión más altos a causa de los muy fuertes enlaces iónicos que mantienen juntos a los iones.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 15.2 Calor de fusión

El calor molar de fusión del NaI es de 21.95 kJ/mol en su punto de fusión. ¿Cuánta energía térmica se absorberá al fundirse 41.65 g de NaI?

Respuesta 6.055 kJ

Explicación Primero es necesario determinar cuántos moles de NaI están presentes en 41.65 g de NaI.

$$\text{Moles de NaI: } 41.65 \text{ g NaI} \times \left(\frac{1 \text{ mol NaI}}{150.9843 \text{ g NaI}}\right) = 0.27586 \text{ mol de NaI}$$

Ahora podemos usar el calor molar de fusión para calcular la energía térmica necesaria para fundir esta cantidad de moles de NaI.

$$\text{Energía térmica requerida: } 0.27586 \text{ mol NaI} \times \left(\frac{21.95 \text{ kJ}}{\text{mol NaI}}\right) = 6.055 \text{ kJ}$$

Práctica de resolución de problemas 15.2

Calcule la transferencia de energía térmica necesaria para fundir 100.0 g de NaCl en su punto de fusión.

Ejercicio 15.8 Calor liberado durante la cristalización

¿Qué liberaría más energía térmica, la cristalización de 2 mol de bromo líquido o la de 1 mol de agua líquida?

Sublimación de yodo. Cuando se calienta el yodo, sus moléculas abandonan la superficie y pasan a la fase gaseosa; si entran en contacto con una superficie más fría, se depositan como yodo sólido. La sublimación se utiliza para purificar muchas sustancias que contienen impurezas no volátiles o impurezas que no se depositan tan fácilmente como la sustancia que se está sublimando. *(Marna C. Clarke)*

Sublimación

Los átomos o moléculas de un sólido pueden escapar directamente a la fase gaseosa en un proceso llamado sublimación (***pág. 233***). El calor requerido es el calor de sublimación. El proceso inverso en el que un gas se convierte directamente en sólido se llama **depositación.** El calor que se desprende en este proceso exotérmico (el calor de depositación) tiene la misma magnitud que el calor de sublimación, pero con signo opuesto.

$$\text{Sólido} \underset{\text{calor de depositación}}{\overset{\text{calor de sublimación}}{\rightleftharpoons}} \text{Gas} \qquad \Delta H_{\text{sublimación}} = -\,\Delta H_{\text{depositación}}$$

Una sustancia común que se sublima a la presión atmosférica normal es el dióxido de carbono sólido, que tiene una presión de vapor de 1 atm a −78 °C (Figura 15.6). Tener una presión de vapor tan alta por debajo de su punto de fusión hace que el dióxido de carbono sólido se sublime en lugar de fundirse. A causa de la elevada presión de vapor del sólido, el dióxido de carbono en estado líquido sólo puede existir a presiones mucho más altas que 1 atm.

El CO_2 sólido se conoce comúnmente como hielo seco.

En el proceso inverso de la sublimación, sucede que los átomos o las moléculas de la fase gaseosa se depositen sobre la superficie de un sólido. La depositación se usa para formar recubrimientos delgados de átomos metálicos sobre ciertas superficies. Los discos compactos de audio y CD-ROM tienen superficies metálicas brillantes formadas por la depositación de átomos de aluminio o de oro (pág. 670). Un filamento metálico se calienta en el vacío a una temperatura en la que los átomos del metal comienzan a desprenderse de la superficie. El disco compacto de plástico es más frío que el filamento, así que los átomos metálicos de la fase gaseosa rápidamente

Figura 15.6 Hielo seco. En esta fotografía los fríos vapores de CO_2 están haciendo que se condense humedad, que se ve como tenues nubes blancas. Al ser más denso que el aire a temperatura ambiente, los vapores de CO_2 se deslizan lentamente sobre la mesa o hacia el piso. *(C.D. Winters)*

Discos compactos de audio. *(C.D. Winters)*

Vista amplificada de la superficie de un disco compacto. La información (sonido, datos y video) se almacena sobre la superficie de un disco compacto en forma de depresiones y superficies planas o "lands" (la porción del disco a lo largo de la pista de datos en la que no hay depresiones). Se pueden almacenar unos 7×10^9 bits de información en la superficie de un disco compacto estándar. *(Cortesía de DADC)*

se depositan sobre su superficie. El propósito del recubrimiento metálico es tener una superficie reflejante para el rayo láser que lee las depresiones que contienen la información digital del audio a los datos (← *pág. 308*).

El problema de desafío conceptual PC-15.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

El calor de sublimación del hielo es de 51 kJ/mol y su presión de vapor a 0 °C es de 4.60 mm Hg. ¿Ha notado que en un refrigerador que no forma escarcha los cubos de hielo y la nieve desaparecen lentamente aunque la temperatura nunca es mayor que 0 °C? La razón es que el hielo se sublima fácilmente en aire seco cuando la presión parcial del vapor de agua es menor que 4.6 mm Hg (Figura 15.7). Si pasa suficiente aire sobre ella, una muestra de hielo se sublimará totalmente, sin dejar rastro. En un refrigerador sin escarcha una corriente de aire seco sopla periódicamente sobre cualquier hielo que se haya formado en el compartimiento del congelador, llevándose vapor de agua (y por tanto el hielo) sin calentar el congelador lo suficiente como para que se descongele la comida.

En la figura 15.8 se resume lo dicho acerca de los cambios de fase. Cada uno de los tres estados de la materia puede interconvertirse por calentamiento o enfriamiento.

Ejercicio 15.9 Refrigeración sin escarcha

A veces, por las condiciones de humedad, un refrigerador sin escarcha no funciona de forma tan eficiente como debiera. ¿Puede explicar por qué?

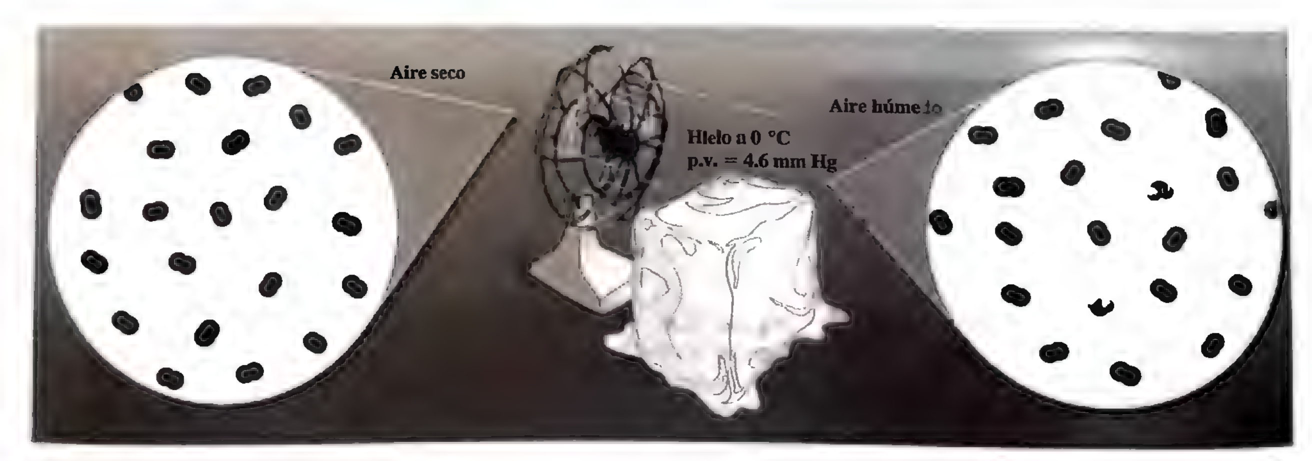


Figura 15.7 Sublimación del hielo. Cuando aire seco pasa sobre una muestra de aire, se lleva las moléculas de agua que abandonan la superficie.

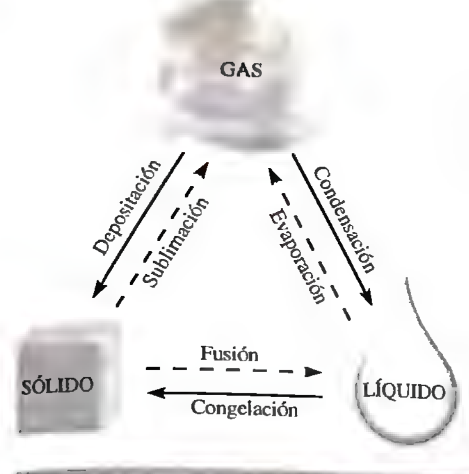


Figura 15.8 Cambios entre los tres estados de la materia. Los cambios exotérmicos se muestra con flechas continuas, y los endotérmicos, con punteadas.

Ejercicio 15.10 Purificación por sublimación

La sublimación es una forma excelente de purificar compuestos que subliman fácilmente. Explique cómo funciona la purificación por sublimación en la nanoescala.

Diagramas de fases

Como se aprecia en la figura 15.3, hay una relación entre la temperatura y la presión para los líquidos. Un diagrama expandido de este tipo muestra las relaciones entre las tres fases de una sustancia —sólido, líquido y gas— cuando cambian la temperatura y la presión. Tales diagramas se llaman **diagramas de fases.** Examine la figura 15.9, el diagrama de fases del agua. Observe las tres regiones de diferente tonos, que representan las tres fases, sólida, líquida y gaseosa. Se ha exagerado la escala de temperatura para ilustrar mejor algunas de las características del diagrama

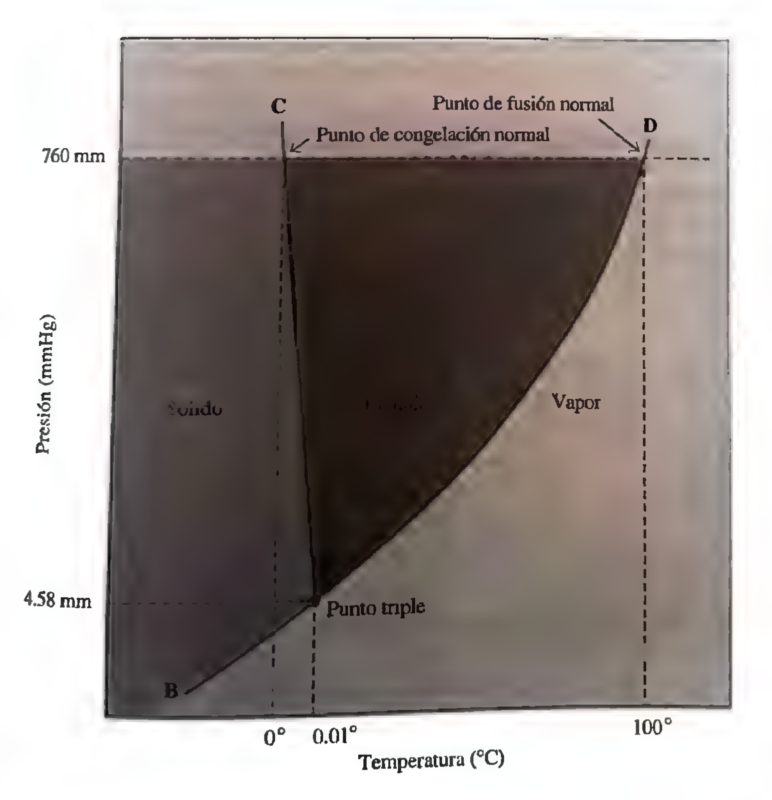


Figura 15.9 Diagrama de fases del agua. Las escalas de temperatura y presión están muy exageradas.

de fases del agua. Cada línea del diagrama representa las condiciones de temperatura y presión en las que existe un equilibrio entre las dos fases que aparecen a cada lado de la línea. Las temperaturas y presiones a lo largo de la línea AD representan condiciones en las que el agua líquida y el agua gaseosa están en equilibrio. Esta línea, la curva de presión de vapor, es la misma que se muestra en la figura 15.3. La línea AC representa el equilibrio sólido/líquido (hielo/agua), y la línea BA representa el equilibrio sólido/gas (hielo/vapor de agua). Observe que hay un punto del diagrama de fases en el que las tres fases están en equilibrio. Esta combinación de temperatura y presión es el **punto triple** que, para el agua, está en $P = 4.58$ mm Hg y $T = 0.01$ °C. Toda sustancia pura que puede existir en las tres fases tiene un diagrama de fases característico.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 15.3 Diagramas de fases

Use la figura 15.9, el diagrama de fases del agua, para contestar lo siguiente. Partiendo del punto triple, (a) ¿qué fase existe cuando la presión se mantiene constante y la temperatura se eleva a 0.5 °C? (b) ¿Qué fase existe cuando la temperatura se mantiene constante y la presión se aumenta a 20 mm Hg? (c) ¿Qué fase existe cuando la presión se mantiene constante y la temperatura se reduce a 0 °C?

Respuesta

(a) Vapor (b) Líquido (c) Sólido

Explicación

(a) El aumento de la temperatura (y mantener constante la presión) trae como consecuencia un ligero desplazamiento del punto triple hacia la derecha. En estas condiciones sólo existe agua gaseosa.
(b) El aumento de la presión (y mantener constante la temperatura) trae como consecuencia un ligero desplazamiento del punto triple hacia arriba. Ésta es la región de líquido del diagrama.
(c) La reducción de la temperatura (y mantener constante la presión) trae como consecuencia un desplazamiento del punto triple hacia la izquierda. Ésta es la región en la que sólo puede existir agua sólida. Aplica un razonamiento similar al modificar las condiciones de temperatura y presión a lo largo de cualquier línea del diagrama de fases.

Práctica de resolución de problemas 15.3

A una temperatura de 11 °C y una presión de 9.8 mm de Hg, el agua líquida y el vapor de agua están en equilibrio. ¿Qué forma del agua existe cuando la presión se mantiene constante y la temperatura aumenta a 12 °C?

Seguramente está familiarizado con la situación común en la que el hielo y el agua líquida están en equilibrio, porque es muy útil para mantener frías las cosas en una hielera. Si llenamos una hielera con hielo, parte de éste se derrite para producir agua. Después, la mezcla hielo-agua permanece aproximadamente a 0 °C hasta que todo el hielo se derrite. (Se transfiere continuamente energía térmica a la hielera, por bien aislada que esté.) Este equilibrio entre agua sólida y líquida se ilustra en el diagrama de fases donde la presión es de 760 mm Hg y la temperatura es de 0 °C.

En un día muy frío, el hielo puede tener una temperatura muy por debajo de 0 °C. Si vemos el eje de temperatura del diagrama de fases del agua, comprobaremos que el único equilibrio posible es entre hielo y vapor de agua. Por ello, el hielo se sublima en un día frío. La sublimación, que es endotérmica, ocurre más fácilmente cuando hay aporte de energía térmica solar. La sublimación del hielo permite que la nieve caída desaparezca gradualmente aunque la temperatura nunca sea mayor que 0 °C.

PRÁCTICA QUÍMICA

Fusión del hielo con presión

Realice este experimento en un fregadero. Consiga un tramo de alambre delgado y fuerte, de un solo hilo, de unos 50 cm de longitud, dos pesas de 1 kg cada una y un trozo de hielo de unos 25 cm por 3 cm por 3 cm. El hielo puede ser un cilindro o una barra y puede prepararse llenando de agua un molde hecho con varias hojas de papel de aluminio y colocarlo después en el congelador. Un tramo de tubería de plástico, no sellado herméticamente, también es un buen molde. Puede usar pesas de metal o bien dos envases de un litro llenos con agua. (Un litro de agua pesa 1 kg.)

Sujete una pesa a cada extremo del alambre. Apoye los extremos de la barra de hielo de modo que, sin romperla, pueda colgar de ella el alambre con las pesas, una a cada lado. Observe la barra de hielo y el alambre cada minuto y registre lo que sucede. Sugiera una explicación para sus observaciones; el efecto de la presión sobre la fusión del hielo y el calor de fusión del hielo son ideas que conviene considerar al pensar en una explicación.

Uno de los beneficios de la sublimación es que el hielo puede desaparecer de un camino congelado aunque la temperatura no suba de 0 °C.

El diagrama de fases del agua es inusitado en cuanto a que la línea AC está inclinada en la dirección opuesta a la que se observa con casi todas las demás sustancias. La pendiente de derecha a izquierda, o negativa, de la línea de equilibrio sólido-líquido es una consecuencia de la menor densidad del hielo en comparación con la del agua líquida (trataremos esto en la siguiente sección). Cuando el agua y el hielo están en equilibrio, el principio de Le Chatelier *(⇐ pág. 586)* sugiere que una forma de hacer que el hielo se funda es aplicar una mayor presión. El equilibrio deberá desplazarse hacia la forma del agua que ocupa menor volumen: el agua líquida. Esto también es evidente en la figura 15.9. Si partimos del punto de congelación normal (0 °C, 1 atm) y aumentamos la presión, pasaremos al área del diagrama que corresponde al agua líquida.

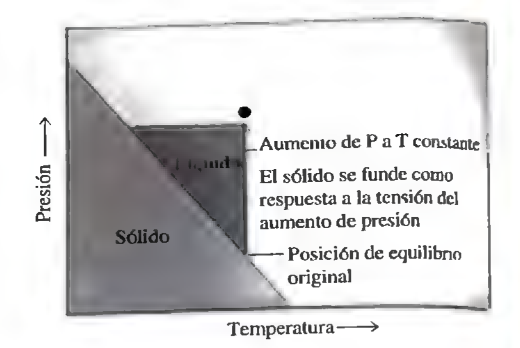
El patinaje en hielo ofrece un ejemplo práctico de esta propiedad del agua. El hielo es mucho más resbaloso cuando lo cubre una capa delgada de agua líquida. Estudios recientes han demostrado que las moléculas de agua en la superficie del hielo tienen una ligera motilidad, parecida a la que se presenta en el estado líquido del agua. Esto probablemente contribuye a lo liso de la superficie del hielo, pero algo quizá más importante es la fusión que causa el peso de la persona aplicado al área tan pequeña de la hoja del patín. Esto aumenta considerablemente la presión sobre la superficie del hielo y hace que se funda (al subir desde la línea AC del diagrama de fases, a temperatura constante). La delgada capa de agua líquida actúa como lubricante y ayuda a que los patines se deslicen sobre el hielo (Figura 15.10).

Recuerde que presión es fuerza por unidad de área ***(⇐ pág. 611)***, así que si el denominador de esa expresión (área) es pequeño, como en el caso de una delgada hoja de patín, la presión puede ser muy grande.

El polímero Teflón ***(⇐ pág. 488)*** también tiene baja fricción superficial y es posible patinar sobre su superficie.

Figura 15.10 Patinaje sobre hielo. Los patines para hielo tienen hojas muy delgadas, así que una persona ordinaria ejerce hasta 500 atm de presión en el punto en que la hoja toca la superficie del hielo. Puesto que el punto de fusión del hielo cambia cerca de −0.01 °C cuando la presión se incrementa en 1 atm, el peso del patinador sobre la hoja hace que el punto de fusión del hielo sea hasta −5 °C más bajo. Este efecto, combinado con el calentamiento por fricción y la naturaleza un tanto líquida de las moléculas de agua justo en la superficie del hielo (véase texto) permite avanzar rápidamente sobre el hielo.

Efecto de un aumento de la presión sobre el equilibrio entre agua sólida y líquida. En esta vista amplificada de la línea de equilibrio sólido-líquido del diagrama de fases del agua, figura 15.9, puede verse que si se aumenta la presión y la temperatura no cambia, las condiciones se desplazan desde la línea de equilibrio hacia la región líquida. El agua sólida (hielo) se funde en respuesta a la tensión aplicada al equilibrio.



El diagrama de fases para el CO_2 (Figura 15.11) es similar al del agua, excepto que la línea del equilibrio sólido/líquido tiene una pendiente positiva. Al igual que la mayor parte de los sólidos, el $CO_2(s)$ es más denso que el CO_2 líquido. Observe que los ejes de presión y temperatura del diagrama de fases del CO_2 son muy diferentes que los del diagrama del agua. Si examina la figura 15.11, podrá ver que para presiones de 1 atm a 5 atm aproximadamente, el único equilibrio que puede existir es entre CO_2 sólido y gaseoso. Esto implica que el CO_2 sólido se sublima al calentarse. Sólo puede producirse CO_2 líquido a presiones mayores que 5 atm. El intervalo de temperaturas para el CO_2 líquido es más estrecho que para el agua. Es común ver camiones tanque marcados como "CO_2 líquido". Estos camiones llevan CO_2 líquido, una fuente cómoda de CO_2 para elaborar bebidas gaseosas.

Presión y temperatura críticas

Si examinamos el diagrama de fases del CO_2, vemos que hay un punto superior en el que termina la línea de equilibrio líquido/gas (Figura 15.11). Para el CO_2 las condiciones son 73 atm y 31 °C. Para el agua, la terminación de la curva sólido/líquido ocurre a una presión de 217.7 atm y una temperatura de 374.0 °C (Figura 15.9). Estas condiciones se denominan **temperatura crítica (T_c)** y **presión crítica (P_c)**. A cualquier temperatura por *arriba* de T_c para una sustancia, las moléculas tienen suficiente energía cinética para vencer cualesquier fuerzas de atracción, y por más presión que se aplique no podrá obligárseles a actuar de nuevo como líquido. La sustancia por arriba de T_c se convierte en un **fluido supercrítico,** que tiene una densidad ca-

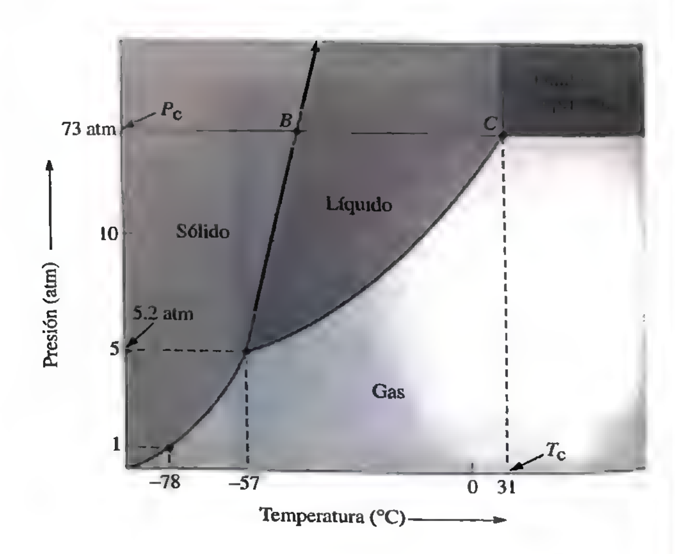


Figura 15.11 Diagrama de fases del dióxido de carbono. La temperatura y presión marcadas T_c y P_c son la temperatura y presión críticas y se explican en el texto.

racterística de un líquido pero las propiedades de flujo de un gas, lo que le permite difundirse a través de muchas sustancias fácilmente.

Podemos encontrar CO_2 supercrítico en un extinguidor de incendios en ciertas condiciones. Como muestra el diagrama de fases, a cualquier temperatura por debajo de 31°C, puede oírse cómo el CO_2 a presión (generalmente a unas 73 atm) se mueve dentro del recipiente. Sin embargo, si hace mucho calor, el CO_2 se convierte en un fluido supercrítico y no hace ruido. De hecho, la única forma de saber si hay CO_2 en el extinguidor sin descargarlo es pesarlo y comparar su peso con el del recipiente vacío. Este peso vacío generalmente está en una etiqueta pegada al extinguidor.

El término "fluido" describe una sustancia que fluye. Se usa tanto para líquidos como para gases.

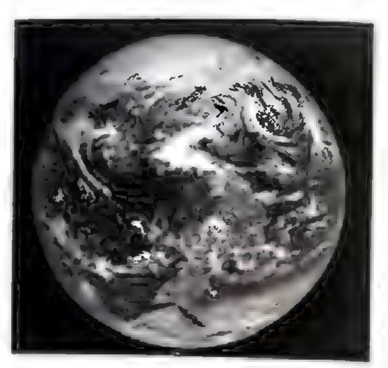
Los fluidos supercríticos son excelentes disolventes. Se usa CO_2 supercrítico para extraer cafeína del café en grano porque es no polar y un buen disolvente de sustancias no polares. El agua supercrítica se utiliza para extraer componentes tóxicos de desechos industriales peligrosos. La naturaleza polar del agua hace que el agua supercrítica sea un mejor disolvente de compuestos polares.

Ejercicio 15.11 Uso de diagramas de fases

Encuentre los valores de presión y temperatura del punto triple del CO_2. ¿Qué fase existe cuando la temperatura se mantiene constante y la presión se incrementa un poco respecto a la del punto triple?

Ejercicio 15.12 Comportamiento del CO_2

Si CO_2 líquido se libera lentamente hacia la atmósfera desde un cilindro, ¿en qué estado estará? Si el líquido se libera repentinamente, como en la descarga de un extinguidor de CO_2, ¿por qué se observa CO_2 sólido? ¿Puede explicar esto con base únicamente en el diagrama de fases o necesita considerar otros factores?



El planeta Tierra vista desde el espacio exterior.

15.4 AGUA: UN LÍQUIDO IMPORTANTE CON PROPIEDADES EXTRAORDINARIAS

A veces llamamos a la Tierra el planeta azul porque las grandes cantidades de agua en su superficie hacen que se vea azul desde el espacio. Tres cuartas partes del globo están cubiertas por océanos, hay extensas capas de hielo en los polos, y grandes cantidades de agua están presentes en los suelos y en las rocas de la superficie. El agua es indispensable para casi cualquier forma de vida, ha desempeñado un papel preponderante en la historia de la humanidad y es un factor importante en las condiciones meteorológicas y en el clima. La razón radica en las singulares propiedades del agua (Tabla 15.4, pág. 676). El hielo flota en el agua, aunque cuando la mayor parte de las sustancias se congela el sólido se hunde. Es preciso transferir más energía térmica para fundir hielo, calentar agua y vaporizar agua que para hacerlo con casi cualquier otra sustancia. El agua tiene la conductividad térmica y la tensión superficial más altas de cualquier sustancia molecular en el estado líquido. En otras palabras, esta sustancia tan común en nuestra vida diaria tiene propiedades extraordinarias, cruciales para el bienestar de nuestro planeta y nuestra especie.

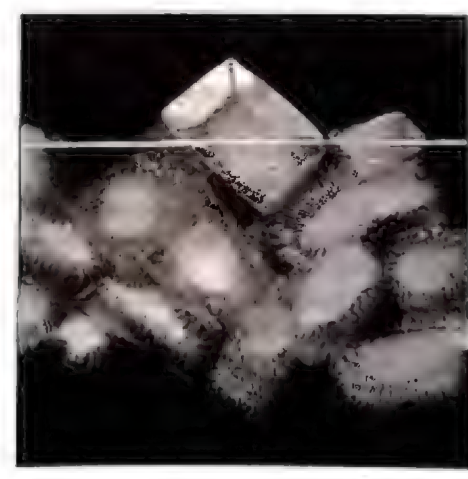
Casi todas las extraordinarias propiedades del agua pueden atribuirse a su singular capacidad para formar puentes de hidrógeno. Si se remite a la figura 10.24 (← *pág. 428*), verá que una molécula de agua puede participar en cuatro puentes de hidrógeno con otras moléculas de agua, y puede haber hasta dos puentes de hidrógeno por molécula. Para hacer posible el número máximo de puentes de hidrógeno, debe formarse una red tridimensional de moléculas de agua, y esto es lo que suce-

TABLA 15.4 Propiedades inusitadas del agua

Propiedad	Comparación con otras sustancias	Importancia en el entorno físico y biológico
Capacidad calorífica específica (4.18 J/g·K)	La más alta de todos los líquidos y sólidos excepto NH_3	Modera la temperatura en el entorno y los organismos; el movimiento del agua afecta el clima (p. ej., corriente del Golfo)
Calor de fusión (333 J/g)	El más alto de todos los sólidos moleculares excepto NH_3	Al congelarse, el agua libera mucha energía térmica; los cultivos se salvan de la congelación rociándolos con agua líquida
Calor de vaporización (2250 J/g)	El más alto de todas las sustancias moleculares	La condensación de vapor de agua en las nubes libera grandes cantidades de energía térmica, e impulsa tormentas
Tensión superficial (7.3×10^{-2} J/m^2)	La más alta de todos los líquidos moleculares	Contribuye a la acción capilar en las plantas; causa la formación de gotitas esféricas; les sirve de apoyo sobre insectos en superficies acuáticas
Conductividad térmica (0.6 J/s·m·K)	La más alta de todos los líquidos moleculares	Transfiere energía térmica dentro de organismos; enfría rápidamente los organismos sumergidos en agua fría, causando hipotermia

de cuando el agua líquida se congela. En la red cristalina del hielo, los átomos de oxígeno quedan en las esquinas de anillos hexagonales no planos. (La simetría hexagonal de los copos de nieve corresponde a la simetría de estos anillos.) Cada uno de los seis lados de un anillo consiste en un enlace covalente O—H y un puente de hidrógeno entre el átomo de H y otro átomo de O. Para dar cabida a la estructura lineal O—H···O, es preciso dejar mucho espacio abierto dentro de los anillos, y de hecho hay canales huecos que corren por toda la red cristalina.

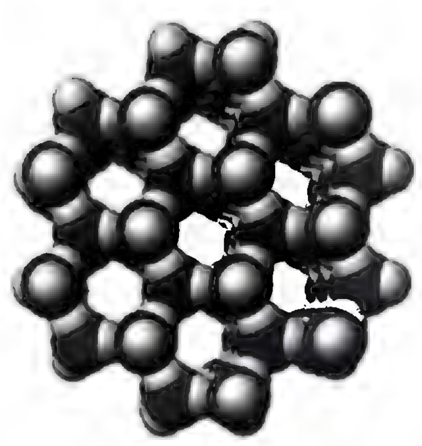
Cuando el hielo se funde para formar agua líquida, aproximadamente el 15% de los puentes de hidrógeno se rompen y la red rígida del hielo se colapsa. Aunque grandes cúmulos de moléculas de agua siguen unidos por puentes de hidrógeno, algunas moléculas de la fase líquida están libres para entrar en los huecos que estaban presentes en la red del hielo. Por ello, hay más moléculas, y por tanto más masa, en un volumen dado de líquido que en el mismo volumen de sólido. Es decir, la densidad del agua líquida es mayor que la del hielo en el punto de fusión. La diferencia de densidad no es grande, pero basta para que el hielo flote en la superficie del líquido.


(a)

(b)

El hielo flota pero el benceno sólido se hunde. Todos hemos visto cómo el hielo flota en el agua (a), pero este comportamiento es poco común. Casi todos los líquidos son como el benceno (b); cuando se congelan, el sólido se hunde al fondo del líquido. *(C.D. Winters)*

(a)



(b)

Estructura del hielo de jaula abierta. En el modelo de esferas y varillas (a) puede verse que cada átomo de oxígeno está unido por enlaces covalentes a dos átomos de hidrógeno y también por puentes de hidrógeno a dos átomos de hidrógeno. Los puentes de hidrógeno son más largos que los enlaces covalentes, pero los cuatro hidrógenos que rodean a un oxígeno extán dispuestos en ángulos tetraédricos. Cada enlace O—H···O es lineal. Esto requiere espacio vacío dentro de la estructura del hielo que no es necesario en el agua líquida, donde las moléculas tienen una disposición más irregular. Esto hace que el hielo sea menos denso que el agua líquida a 0 °C. Lo abierto de la red cristalina del hielo se aprecia en el modelo de llenado de espacios (b, y la portada del libro) donde pueden verse canales hexagonales vacíos a través de la estructura aun cuando todos los átomos se muestran a escala.

Al calentarse más el agua líquida, más puentes de hidrógeno se rompen, y más moléculas de agua llenan los huecos. La densidad sigue aumentando hasta los 4 °C. Cuando la temperatura rebasa los 4 °C, el mayor movimiento molecular hace que las moléculas se empujen entre sí más vigorosamente, el espacio vacío entre las moléculas aumenta y se observa el comportamiento normal de disminución de la densidad al aumentar la temperatura. A 4 °C el agua líquida tiene una densidad de 1.0000 g/mL, y la densidad disminuye en cerca de 0.0001 g/mL por cada aumento de 1 °C por arriba de los 4 °C.

Copo de nieve hexagonal. La simetría de seis lados de un copo de nieve en la macroescala refleja la simetría hexagonal de los anillos plegados de la red cristalina del hielo en la nanoescala. *(NCAR/Tom Stack & Associates)*

A causa de esta inusitada variación de la densidad con la temperatura, cuando el aire enfría el agua de un lago hasta los 4 °C, la mayor densidad hace que el agua fría se hunda hasta el fondo. El agua enfriada a menos de 4 °C es menos densa y permanece en la superficie, donde puede enfriarse aún más. Por consiguiente, el agua en el fondo del lago sigue a 4 °C, mientras que la de la superficie se congela. El hielo superficial aísla el agua líquida restante del aire frío y, a menos que el lago sea poco profundo, no toda el agua se congelará. Esto permite a los peces y otros organismos sobrevivir en el invierno sin congelarse. Cuando en otoño una masa de agua a 4 °C se hunde, lleva consigo oxígeno disuelto. El agua desplazada lleva a la superficie nutrientes del fondo. Esto se denomina "recambio" del lago. Lo mismo sucede en la primavera, cuando el hielo se derrite y el agua de la superficie se calienta a 4 °C. Los recambios de la primavera y el otoño son indispensables para mantener los niveles de nutrientes y oxígeno que requieren los peces y otros organismos lacustres.

Cuando calentamos agua, el incremento en el movimiento molecular hace que más y más puentes de hidrógeno se rompan. La intensidad de estas fuerzas intermoleculares requiere la transferencia de mucha energía para elevar la temperatura de 1 g de agua en 1 °C. Es decir, la capacidad calorífica del agua es grande. Se rompen muchos puentes de hidrógeno cuando el agua líquida se evapora, porque las molécu-

las se separan totalmente. Esto hace que el agua tenga una entalpía de vaporización muy alta. Como ya vimos, se rompen puentes de hidrógeno cuando el hielo se derrite, y esto requiere una gran entalpía de fusión. Los cambios de entalpía durante la vaporización y la congelación mayores que lo normal (para otros líquidos), junto con su gran capacidad calorífica específica, permiten al agua moderar el clima e influir en el tiempo en mucho mayor grado que lo que otros líquidos podrían. Cerca de un cuerpo de agua grande las temperaturas veraniegas no son tan altas, y las temperaturas invernales no son tan bajas (al menos hasta que toda la superficie del agua se congele), como en lugares alejados del agua (← *pág. 227*). Seattle está más al norte que Minneapolis, pero tiene un clima mucho más moderado porque está a la orilla del Océano Pacífico.

15.5 TIPOS DE SÓLIDOS

En éste y en capítulos anteriores hemos hecho hincapié en que la estructura en la nanoescala está íntimamente relacionada con las propiedades en la macroescala. Los químicos y otros científicos aprovechan a diario esta relación cuando tratan de producir sustancias nuevas que sean útiles para la humanidad. En ningún caso es tan evidente la relación entre estructura y función como en los sólidos. En la tabla 15.5 se resumen la estructura nanoescalar y las propiedades macroescalares de los sólidos. Al clasificar los materiales según las clases que se enumeran aquí, usted podrá formarse una idea razonable de qué propiedades puede esperar, aun para una sustancia que nunca ha visto antes.

Figura 15.12 **Talco.** Aunque no se ven blandos en esta fotografía, estos cristales de talco son tan blandos que se pueden triturar con los dedos. *(C.D. Winters)*

A diferencia de los líquidos, los sólidos son rígidos: no pueden transmitir presión en todas direcciones. Los sólidos tienen diversos grados de dureza que dependen de los tipos de enlaces que mantienen unidas las partículas del sólido. Por ejemplo, la piedra de jabón (esteatita, Figura 15.12), la cual se usa como lubricante y el talco en polvo, es uno de los sólidos más blandos conocidos; el diamante es uno de los más duros. En el nivel atómico, el talco consiste en láminas que contienen átomos de silicio, magnesio y oxígeno. Las fuerzas de atracción entre estas láminas son muy débiles, así que una lámina puede deslizarse sobre otra y separarse fácilmente de las demás. En el diamante, cada átomo de carbono está fuertemente enlazado a cuatro átomos vecinos, cada uno de ellos está fuertemente enlazado a otros tres átomos de carbono, y así en todo el volumen del sólido (un sólido de red, Sección 15.10). A causa del número y la fuerza de los enlaces que unen cada átomo de carbono a sus

TABLA 15.5 Estructuras y propiedades de diversos tipos de sustancias sólidas

Tipo	Ejemplos	Unidades estructurales
Iónicos (← *pág. 98*)	$NaCl$, K_2SO_4, $CaCl_2$, $(NH_4)_3PO_4$	Iones positivos y negativos (algunos poliatómicos); sin moléculas discretas
Metálicos (Sección 15.8)	hierro, plata, cobre, otros metales y aleaciones	Átomos metálicos (o iones metálicos positivos rodeados por un mar de electrones)
Moleculares (← *pág. 101*)	H_2, O_2, I_2, H_2O, CO_2, CH_4, CH_3OH, CH_3CO_2H	Moléculas unidas por enlaces covalentes
De red (Sección 15.10)	grafito, diamante, cuarzo, feldespatos, mica	Átomos sujetos en una red uni-, bi- o tridimensional infinita
Amorfos (vítreos) (Sección 15.11)	vidrio, polietileno, nylon	Redes unidas por enlaces covalentes sin regularidad general

vecinos, el diamante es tan duro que puede rayar o cortar a casi cualquier otro sólido. Por esta razón los diamantes se utilizan en herramientas de corte y en abrasivos, que son más importantes comercialmente que los diamantes empleados como joyas.

Aunque todos los sólidos consisten en átomos, moléculas o iones en posiciones relativamente fijas, algunos exhiben un mayor grado de regularidad que otros. Los **sólidos cristalinos** son tan regulares que presentan formas regulares con ángulos bien marcados en los puntos en que se unen sus caras planas. Los **sólidos amorfos,** en cambio, se parecen un poco a los líquidos en cuanto a que casi no tienen una estructura regular ni un orden extendido, pero son como los sólidos en cuanto a que son duros y tienen forma definida. El vidrio ordinario es un sólido amorfo, lo mismo que los polímeros orgánicos como el polietileno y el poliestireno. Dedicaremos el resto del capítulo a explicar las estructuras nanoescalares que dan pie a las propiedades que se resumen en la tabla 15.5.

Ejercicio 15.13 **¿Cónvertir el plomo en oro?**

Imagine muestras de oro y de plomo, ambas con superficies finamente pulidas. Estas dos superficies se ponen en contacto y se mantienen en su lugar, sometidas a presión, durante un año. Después de ese tiempo se analizan las dos superficies. Se prueba la presencia de plomo en la superficie de oro, y de oro en la superficie de plomo. Prediga el resultado de estas dos pruebas y explique lo que sucedió.

15.6 SÓLIDOS CRISTALINOS

La hermosa regularidad de los cristales de hielo, las sales cristalinas o las gemas sugiere que también debe haber alguna regularidad *interna*. Hacia fines del siglo XVIII, los científicos averiguaron que es posible usar la forma de los cristales para identificar minerales. Los ángulos entre las caras de los cristales son característicos de la composición del cristal, pero no dependen del tamaño ni de la forma. La forma de todos los sólidos cristalinos refleja la forma de una *red cristalina*: una disposición ordenada y repetitiva de iones, moléculas o átomos. En una red así cada ion, molécula o átomo está rodeado por vecinos que tienen la misma disposición exactamente (⇐ *pág. 99*). Cada cristal se construye a partir de una repetición tridimensional del mismo patrón.

TABLA 15.5 (continuación)

Fuerzas que sujetan las unidades	Propiedades típicas
Iónicas; atracciones entre cargas de iones positivos y negativos	Duros; quebradizos; alto punto de fusión; baja conductividad eléctrica como sólidos, buena como líquidos; a menudo solubles en agua
Metálicas; atracción electrostática entre iones metálicos y electrones	Maleabilidad; ductilidad; buena conductividad eléctrica en sólido y líquido; buena conductividad térmica; amplia gama de durezas y puntos de fusión
Fuerzas de London, fuerzas dipolo-dipolo, puentes de hidrógeno	Puntos de fusión y de ebullición de bajos a moderados; blandos; mala conductividad eléctrica en sólido y líquido
Covalentes; enlaces de pares de electrones direccionales	Amplia gama de valores de durezas y de puntos de fusión (enlaces tridimensionales > enlaces bidimensionales > enlaces unidimensionales); mala conductividad eléctrica, con algunas excepciones
Covalentes; enlaces de pares de electrones direccionales	No cristalinos; amplio intervalo de temperatura para fundirse; mala conductividad eléctrica, con algunas excepciones

Figura 15.13 Celda unitaria de un sólido bidimensional hecho de objetos circulares planos. Aquí la celda unitaria es un cuadrado. Cada círculo en la esquina del cuadrado aporta una cuarta parte de su área al área dentro del cuadrado. Así, hay una *red* de un círculo por celda unitaria.

Celdas unitarias

Una forma útil para describir y clasificar el patrón repetitivo de átomos, moléculas o iones de un cristal es definir un pequeño segmento de una red cristalina como **celda unitaria:** la parte más pequeña de la red que, si se repite a lo largo de las direcciones definidas por sus aristas, reproduce toda la estructura del cristal. Para entender la idea de celda unitaria, examine la sencilla formación bidimensional de círculos que se muestra en la figura 15.13. Se repite un círculo del mismo tamaño una y otra vez, pero un círculo no es una buena celda unitaria porque no da ninguna indicación de su relación con todos los demás círculos. Una mejor opción es reconocer que los centros de cuatro círculos adyacentes están en las esquinas de un cuadrado, y dibujar cuatro líneas que conecten esos centros. Se obtiene una celda unitaria cuadrada; en la figura 15.13 se han dibujado cuatro de ellas. Al examinar la celda unitaria más oscura, observe que cada uno de cuatro círculos aporta una cuarta parte de sí a la celda unitaria, de modo que dentro de la celda hay un círculo neto. Si esta celda unitaria se repite desplazando el cuadrado paralelo a sus lados (es decir, cuando se colocan celdas unitarias junto a la primera, y arriba y abajo), se obtiene la red bidimensional. Observe que las esquinas de una celda unitaria son equivalentes entre sí, y colectivamente definen la red cristalina.

Las celdas unitarias tridimensionales a partir de las cuales se pueden construir todas las redes cristalinas conocidas pertenecen a sólo siete categorías. Estos siete tipos de celdas unitarias tienen lados con diferentes longitudes relativas, y aristas que forman distintos ángulos. Aquí sólo describiremos las celdas unitarias cúbicas formadas por átomos o iones monoatómicos. Éstas son muy comunes en la Naturaleza y también más sencillas y fáciles de visualizar. Sin embargo, los principios que se ilustran aplican a todas las celdas unitarias y todas las estructuras cristalinas, incluidas las formadas por iones poliatómicos y moléculas complicadas.

Las **celdas unitarias cúbicas** tienen aristas de igual longitud que forman ángulos de 90°. Hay tres tipos: cúbica simple (cs), cúbica centrada en el cuerpo (cccu) y cúbica centrada en las caras (ccca) (Figura 15.14). Tanto metales como compuestos iónicos cristalizan en celdas unitarias cúbicas. En los metales, los tres tipos de celdas unitarias cúbicas tienen átomos idénticos centrados en cada esquina del cubo.

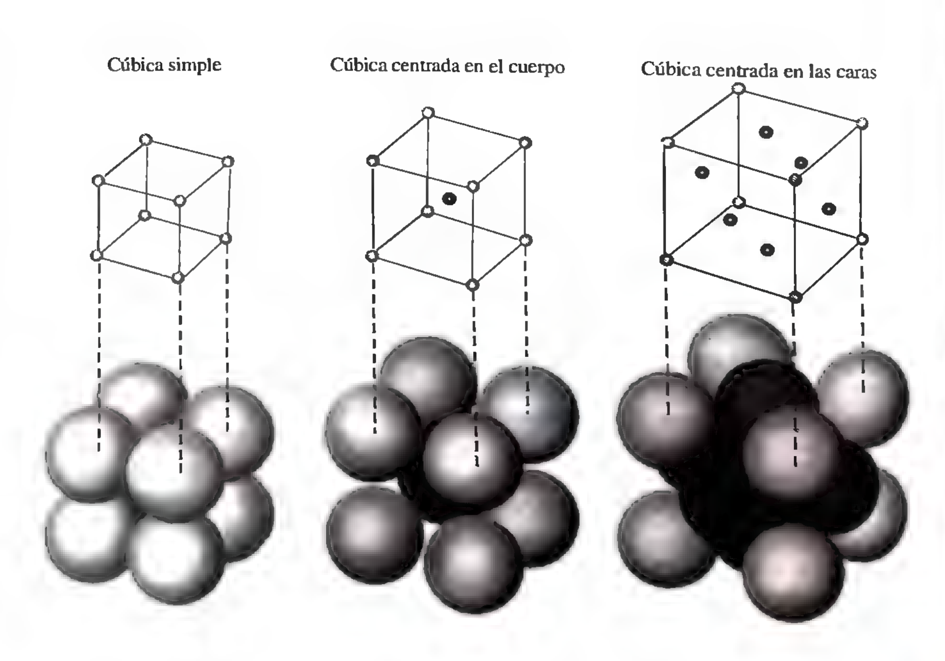
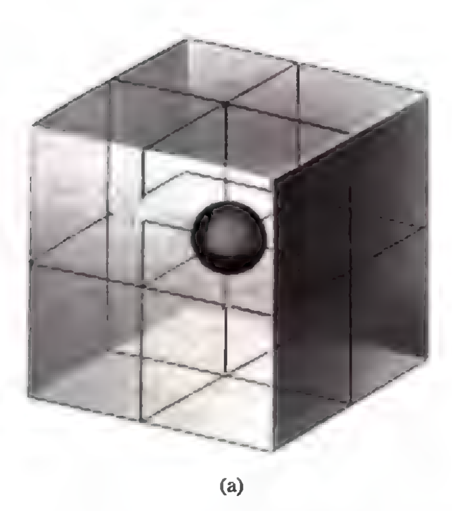
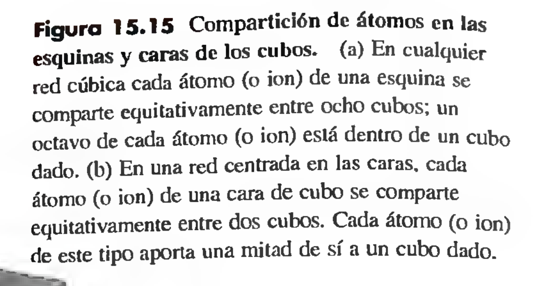


Figura 15.14 Los tres tipos diferentes de celdas unitarias cúbicas. La fila superior muestra los puntos de red de las tres celdas. Las celdas unitarias están definidas por los números y posiciones de los puntos de red, todos los cuales están ocupados por átomos, moléculas o iones idénticos. Para hacer hincapié entre las posiciones de esquina y no de esquina, se han usado diferentes tonos para representarlas. En la fila inferior los puntos han sido sustituidos por esferas llenadoras de espacios centradas en los puntos de red. Observe que las esferas en las esquinas de los cubos centrado en el cuerpo y centrado en las caras no se tocan. Más bien, cada átomo de esquina de la celda centrada en el cuerpo toca el átomo central, y cada átomo de esquina de la celda centrada en las caras toca esferas que están en los centros de tres caras adyacentes.



(a)



(b)

Figura 15.15 Compartición de átomos en las esquinas y caras de los cubos. (a) En cualquier red cúbica cada átomo (o ion) de una esquina se comparte equitativamente entre ocho cubos; un octavo de cada átomo (o ion) está dentro de un cubo dado. (b) En una red centrada en las caras, cada átomo (o ion) de una cara de cubo se comparte equitativamente entre dos cubos. Cada átomo (o ion) de este tipo aporta una mitad de sí a un cubo dado.

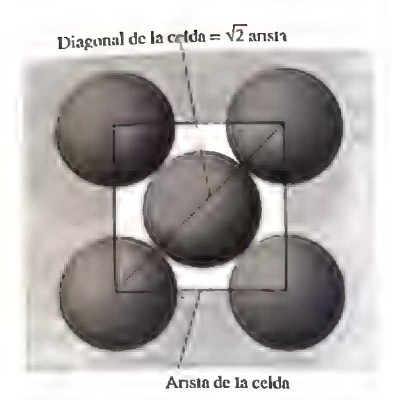
Cuando los cubos se empaquetan en el espacio tridimensional, un átomo de una esquina se comparte entre ocho cubos (Figura 15.15a); esto significa que sólo una octava parte de cada átomo de esquina está realmente dentro de la celda unitaria. Puesto que un cubo tiene ocho esquinas y un octavo del átomo de cada esquina pertenece a la celda unitaria, el resultado neto es $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo dentro de la celda unitaria. En la celda unitaria cccu hay un átomo adicional en el centro del cubo; está en su totalidad dentro de la celda unitaria. Éste, combinado con el átomo neto de las esquinas, da un total de dos átomos por celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo. En la celda unitaria ccca hay seis átomos o iones en los centros de las caras del cubo. La mitad de cada uno de éstos pertenece a la celda unitaria (Figura 15.15b); en este caso hay un resultado neto de $6 \times \frac{1}{2} = 3$ átomos dentro de la celda unitaria, además del átomo neto aportado por las esquinas, para un total de cuatro átomos por celda unitaria cúbica centrada en las caras.

Ejercicio 15.14 Conteo de átomos en celdas unitarias de metales

El polonio cristalino tiene una celda unitaria cúbica simple, el litio tiene una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo y el calcio tiene una celda unitaria cúbica centrada en las caras. ¿Cuántos átomos de Po hay en una celda unitaria? ¿Cuántos átomos de Li hay en una celda unitaria? ¿Cuántos átomos de Ca hay en una celda unitaria? Dibuje cada celda unitaria Indique en su dibujo qué fracción de cada átomo está dentro de la celda unitaria.

Celdas unitarias y densidad

Lo que hemos dicho acerca de las celdas unitarias hasta ahora nos permite verificar si una celda unitaria propuesta es razonable. Puesto que una celda unitaria puede repetirse para dar toda la red cristalina, la celda unitaria debe tener la misma densidad que el cristal. El aluminio tiene una densidad de 2.699 g/cm^3 a 20 °C, lo que lo convierte en uno de los metales con más baja densidad. Un átomo de aluminio tiene un radio de 143 pm. Estos datos deben ser congruentes con una observación experimental de una celda unitaria ccca para el aluminio. A partir del radio atómico, deberemos poder calcular el volumen de una celda unitaria y después, utilizando la densidad del aluminio, calcular la masa de una celda unitaria. Puesto que una celda unitaria ccca contiene cuatro átomos, la masa de cuatro átomos de aluminio debe ser igual a la masa de la celda unitaria. A partir de la masa de un átomo de Al y la masa molar del Al, podemos determinar el número de Avogadro.



Una cara de un cristal cúbico centrado en las caras.

Durante algunos años la mejor manera de determinar el número de Avogadro fue un cálculo como éste.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 15.4 Cálculo del número de Avogadro con base en una celda unitaria

Utilice el radio atómico, la densidad y la masa molar del aluminio para calcular el número de Avogadro. La celda unitaria del aluminio tiene una estructura ccca, con 4 átomos por celda unitaria.

Respuesta 6.029×10^{23} átomos/mol, que concuerda hasta tres cifras significativas

Explicación El volumen de un cubo es la longitud de su arista al cubo. En la figura al margen se muestra una cara de una celda unitaria ccca. Observe que el átomo centrado en la cara toca a los cuatro átomos de esquina, pero éstos no se tocan entre sí. La diagonal de la cara es igual a cuatro veces el radio de 143 pm de un átomo de aluminio. Para determinar la longitud de una arista usamos el teorema de Pitágoras de la geometría: la suma de los lados al cuadrado es igual al cuadrado de la hipotenusa, la distancia diagonal.

$$(\text{Distancia diagonal})^2 = \text{arista}^2 + \text{arista}^2$$

o bien

$$(\text{Distancia diagonal})^2 = 2\ (\text{arista})^2$$

Si sacamos raíz cuadrada a ambos miembros de la ecuación, obtenemos

$$\text{Distancia diagonal} = \sqrt{2} \times (\text{arista})$$

La distancia diagonal $= 4 \times 143$ pm $= 572$ pm, así que la longitud de la arista es de $(572\ \text{pm}/\sqrt{2}) = 405$ pm. En centímetros,

$$\text{Arista del cubo} = (405\ \text{pm})\left(\frac{1\ \text{m}}{1 \times 10^{12}\ \text{pm}}\right)\left(\frac{100\ \text{cm}}{1\ \text{m}}\right) = 4.05 \times 10^{-8}\ \text{cm}$$

Así pues, el volumen de la celda unitaria cúbica centrada en las caras es

$$\text{Volumen de celda unitaria} = (\text{edge})^3 = (4.05 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = 6.64 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3$$

Ahora bien, la masa de la celda unitaria es

$$\text{Masa de celda unitaria} = \text{densidad} \times \text{volumen} = \left(\frac{2.699\ \text{g}}{\text{cm}^3}\right)\left(\frac{6.64 \times 10^{-23}\ \text{cm}^3}{\text{celda unitaria}}\right)$$

$$= 1.79 \times 10^{-22}\ \text{g/celda unitaria}$$

Ésta es la masa de cuatro átomos de aluminio. Por la definición de masa molar (⇐ *pág. 56*), sabemos que la masa de un mol de aluminio es 26.98 g.

Podemos calcular el número de Avogadro, que tiene unidades de átomos por mol, dividiendo los 4 átomos de la celda unitaria entre su masa y convirtiendo esa masa en moles.

$$\text{Número de Avogadro} = \left(\frac{4\ \text{átomos}}{1.79 \times 10^{-22}\ \text{g Al}}\right)\left(\frac{26.98\ \text{g Al}}{\text{mol}}\right) = 6.029 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol}$$

La respuesta calculada concuerda hasta unos cuantos puntos porcentuales con el valor aceptado de 6.022×10^{23} átomos/mol para el número de Avogadro.

Práctica de resolución de problemas 15.4

Los cristales de oro tienen una estructura cccu. El radio de un átomo de oro es de 144 pm, y el peso atómico del oro es de 196.97 uma. Calcule la densidad del oro.

Celdas unitarias y compuestos iónicos simples

Las estructuras cristalinas de muchos compuestos iónicos se pueden describir como redes cúbicas simples o cúbicas centradas en las caras de iones negativos esféricos que tienen iones positivos ocupando los espacios (llamados huecos) entre los iones negativos. El número y la ubicación de los huecos ocupados son la clave para entender la relación entre la estructura de red y la fórmula de un compuesto iónico. El ejemplo más sencillo es un compuesto iónico en el que está ocupado el hueco de una celda unitaria cúbica simple (Figura 15.14). El compuesto iónico cloruro de cesio, CsCl, tiene tal estructura. En ella, cada cubo simple de iones Cl^- tiene un ion Cs^+ en el centro (Figura 15.16). Los espacios ocupados por los iones Cs^+ se llaman huecos cúbicos, y cada Cs^+ tiene ocho iones Cl^- que son sus vecinos más cercanos.

La estructura del cloruro de sodio, NaCl, es una de las redes cristalinas iónicas más comunes: consiste en una red ccca de iones Cl^-, que son más grandes (Figura 15.17a), en la que iones Na^+ ocupan los huecos *octaédricos* (así llamados porque cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^- en las esquinas de un octaedro (Figura 15.17b). Es fácil ver esto para el ion Na^+ resaltado en la figura 15.17b, pero la celda unitaria tendría que repetirse en varias direcciones para ver seis iones Cl^- alrededor de algunos de los otros iones Na^+. En la figura 15.17d se muestra un modelo de llenado de espacios de la red del NaCl en la que los iones están dibujados a escala con base en su radio iónico.

Si examina detenidamente la figura 15.17a, podrá determinar el número de iones Na^+ y Cl^- en la celda unitaria de NaCl. Hay un octavo de ion Cl^- en cada esquina de la celda unitaria, y medio ion Cl^- en cada cara. El número total de iones Cl^- dentro de la celda unitaria es

$$\frac{1}{8}\ Cl^- \text{ por esquina} \times 8 \text{ esquinas} = 1\ Cl^-$$

$$\frac{1}{2}\ Cl^- \text{ por cara} \times 6 \text{ caras} = 3\ Cl^-$$

Recuerde que los iones negativos suelen ser más grandes que los positivos. Así, la construcción de un cristal iónico es similar a colocar canicas (iones positivos) en los huecos entre pelotas de ping-pong (iones negativos).

No es apropiado describir la estructura del CsCl como cccu; los nombres cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo y cúbica centrada en las caras se refieren a la disposición de un solo tipo de iones en la red, no a la de los dos.

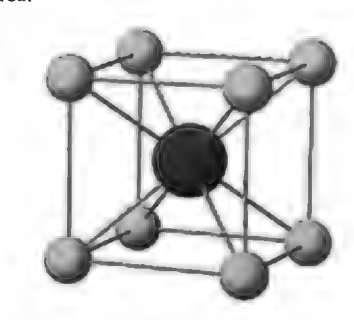
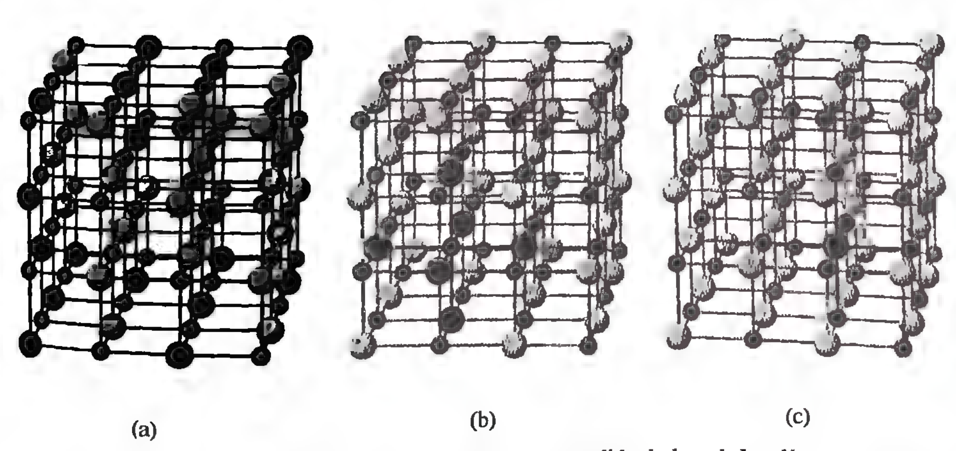
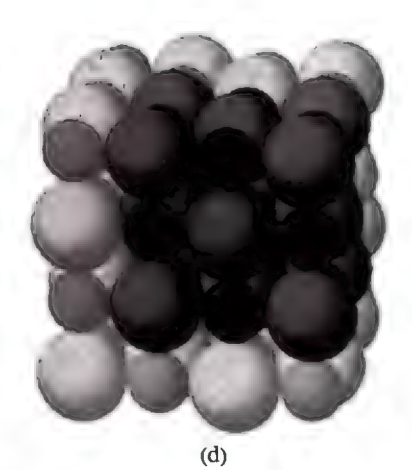


Figura 15.16 Celda unitaria de la red cristalina del cloruro de cesio (CsCl). El ion de cesio es negro y los iones cloruro son grises.





(a) (b) (c) (d)

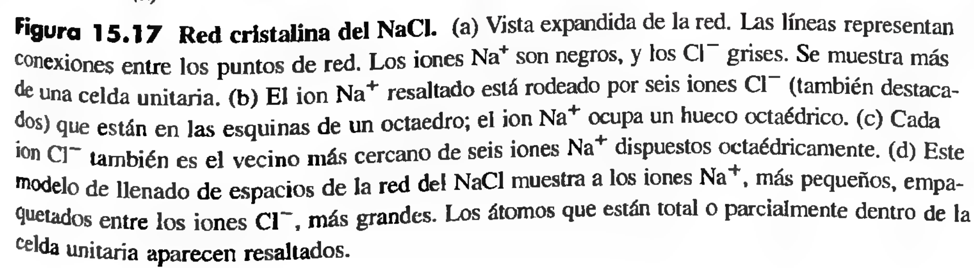


Figura 15.17 Red cristalina del NaCl. (a) Vista expandida de la red. Las líneas representan conexiones entre los puntos de red. Los iones Na^+ son negros, y los Cl^- grises. Se muestra más de una celda unitaria. (b) El ion Na^+ resaltado está rodeado por seis iones Cl^- (también destacados) que están en las esquinas de un octaedro; el ion Na^+ ocupa un hueco octaédrico. (c) Cada ion Cl^- también es el vecino más cercano de seis iones Na^+ dispuestos octaédricamente. (d) Este modelo de llenado de espacios de la red del NaCl muestra a los iones Na^+, más pequeños, empaquetados entre los iones Cl^-, más grandes. Los átomos que están total o parcialmente dentro de la celda unitaria aparecen resaltados.

Puesto que la arista de un cubo en una red cúbica está rodeada por cuatro cubos, uno cuarta parte de un ion esférico en el punto medio de una arista está dentro de cualquiera de los cubos.

Hay un cuarto de ion Na^+ en el punto medio de cada arista, y un Na^+ entero en el centro de la celda unitaria. Para los iones Na^+ el total es

$$\frac{1}{4}\ Na^+ \text{ por arista} \times 12 \text{ aristas} = 3\ Na^+$$

$$1\ Na^+ \text{ por centro} \times 1 \text{ centro} = 1\ Na^+$$

Así, la celda unitaria contiene cuatro iones Na^+ y cuatro Cl^-. Este resultado concuerda con la fórmula del cloruro de sodio.

Ejercicio 15.15 Fórmulas y celdas unitarias

El cloruro de cesio tiene una celda unitaria cúbica simple, como se ve en la figura 15.16. Demuestre que la fórmula de la sal debe ser CsCl.

Ejemplo de resolución de problemas 15.5 Cálculo de volumen y la densidad de una celda unitaria

Los radios iónicos de Na^+ y Cl^- son de 116 y 167 pm, respectivamente. Calcule la densidad del NaCl.

Respuesta La densidad calculada es de 2.14 g/cm^3.

Explicación Los iones Na^+ y Cl^- se tocan a lo largo de las aristas de la celda unitaria (Figura 15.18). Esto implica que la longitud de una arista es igual a dos radios de Cl^- más dos radios de Na^+.

$$\text{Arista} = 167 \text{ pm} + 2 \times 116 \text{ pm} + 167 \text{ pm} = 566 \text{ pm}$$

El volumen de la celda unitaria cúbica es el cubo de la longitud de una arista.

$$\text{Volumen de celda unitaria} = (\text{arista})^3 = (566 \text{ pm})^3 = 1.81 \times 10^8 \text{ pm}^3$$

Convertimos esto en cm^3,

$$\text{Volumen de celda unitaria} = 1.81 \times 10^8 \text{ pm}^3 \times \left(\frac{10^{-10} \text{ cm}}{\text{pm}}\right)^3 = 1.81 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

Ahora podemos calcular la masa de una celda unitaria y dividirla entre el volumen para obtener la densidad. Con cuatro unidades formulares (U.F.) de NaCl por celda unitaria,

$$\text{Masa de NaCl en celda unitaria} = 4 \text{ NaCl (U. F.)} \times \left(\frac{58.44 \text{ g}}{\text{mol NaCl}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol}}{6.022 \times 10^{23} \text{ unidades formulares}}\right)$$
$$= 3.88 \times 10^{-22} \text{ g}$$

Esto implica que la densidad de una celda unitaria de NaCl es

$$\text{Densidad de NaCl} = \frac{3.88 \times 10^{-22} \text{ g}}{1.81 \times 10^{-22} \text{ cm}^3} = 2.14 \text{ g/cm}^3$$

La densidad experimental es de 2.164 g/cm^3. Es bueno recordar que todo experimento plantea incertidumbres. La densidad del NaCl que se calcula a partir de las dimensiones de la celda unitaria podría haber dado un valor más cercano a la densidad experimental si los radios tabulados para los iones Na^+ y Cl^- fueran un poco más pequeños. Desde luego, las cifras publicadas para los radios de todos los iones tienen cierto grado de incertidumbre.

Figura 15.18 Una cara de una celda unitaria de NaCl. Observe que los iones Na^+ y Cl^- se tocan a lo largo de cada arista de la celda, así que la longitud de una arista es la suma de los diámetros de los dos iones. (La parte de la red que está fuera de la celda unitaria está sombreada.)

La relación general entre el tipo de celda unitaria, tamaño del ion o átomo y densidad del sólido para la mayor parte de los sólidos metálicos o iónicos es:

Masa de una unidad formular (p. ej., NaCl) × número de unidades formulares por celda unitaria (p. ej., 4 para el NaCl) = masa de celda unitaria

Masa de celda unitaria ÷ volumen de celda unitaria (= arista^3 para el NaCl) = densidad

Práctica de resolución de problemas 15.5

El KCl tiene la misma estructura cristalina que el NaCl. Calcule el volumen de la celda unitaria para el KCl, dado que los radios iónicos son de 152 pm para K^+ y 167 pm para Cl^-. ¿Qué sal tiene la celda unitaria más grande, NaCl o KCl? Calcule ahora la densidad del KCl.

PRÁCTICA QUÍMICA

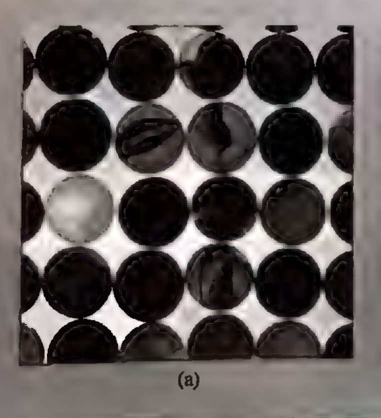
Empaquetamiento más cerrado de esferas

En un metal la red cristalina está ocupada por átomos idénticos, que pueden visualizarse como esferas idénticas. Consiga una bolsa de canicas, esferas de espuma de poliuretano, pelotas de ping-pong o cualesquiera otros objetos esféricos idénticos razonablemente pequeños. Utilícelos para construir modelos de cada situación aquí descrita.

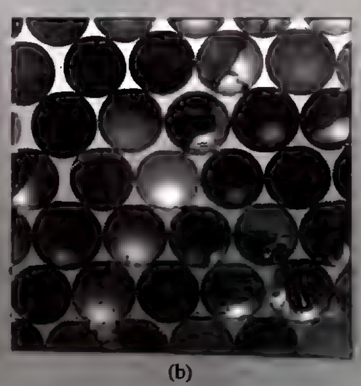
Considere cómo pueden acomodarse esferas idénticas en dos dimensiones. Empaquete sus esferas en una capa de modo que cada esfera toque otras cuatro esferas; esto deberá parecerse a la formación de la parte (a) de la figura. (Esto no es muy fácil; tal vez necesite usar cuatro trozos de madera para encerrar la capa y mantener alineadas las esferas. Crear una formación cuadrada es difícil porque las esferas están empaquetadas de forma un tanto ineficiente, y fácilmente adoptan un empaquetamiento más eficiente en el que cada esfera toca otras seis esferas.)

Crear una red tridimensional requiere apilar capas de esferas. Comience con la capa de esferas en formación cuadrada y apile otra capa idéntica directamente sobre la primera; luego apile otra sobre la segunda, y así. (Esto es en verdad difícil y requerirá paredes verticales para retener las esferas mientras se apilan las capas. Si no logra hacerlo, use terrones de azúcar, dados o algún otro tipo de cubos pequeños en lugar de esferas.) Esta red tridimensional consistirá en celdas unitarias cúbicas simples; en una red así las esferas ocupan un 52.4% del espacio disponible.

Ahora forme la capa hexagonal, empaquetada más eficientemente, en la que cada esfera está rodeada por otras seis [parte (b) de la figura]. Observe que en esta capa, como en la cuadrada, quedan pequeños huecos entre las esferas, pero esta vez los huecos son más pequeños que en la formación cuadrada; de hecho, no pueden ser más pequeños, y es por ello que se dice que esta capa es la de **empaquetamiento más cerrado.** Añada ahora una segunda capa y deje que las esferas se acomoden en los huecos de la primera capa. (Tratar de impedir que esto sucediera probablemente fue la tarea más difícil al hacer la formación cúbica simple.) Agregue una tercera capa. Si observa con cuidado, verá que hay dos formas de colocar la tercera capa. En una de ellas se colocan esferas directamente arriba de *huecos* de la primera capa. Éste es el **empaquetamiento más cerrado cúbico,** y la celda unitaria es cúbica centrada en las caras (ccca). La otra disposición, que también se encuentra en muchos metales, coloca las esferas de la tercera capa directamente arriba de las *esferas* de la primera capa. Éste es el *empaquetamiento más cerrado hexagonal*, y su celda unitaria *no es* cúbica. Los empaquetamientos más cerrados cúbico y hexagonal son las formas más eficientes que se conocen de llenar un espacio con esferas; se ocupa el 74% del espacio disponible. Los átomos de la mayor parte de los metales se acomodan en empaquetamiento más cerrado cúbico, en empaquetamiento más cerrado hexagonal, o en redes formadas por celdas unitarias cúbicas centradas en el cuerpo. Un empaquetamiento eficiente de los átomos o iones en la red cristalina permite formar enlaces más fuertes, lo que confiere mayor estabilidad al cristal.



(a)



(b)

15.7 EXPLORACIÓN DE SÓLIDOS: CRISTALOGRAFÍA DE RAYOS X

W. C. Röntgen descubrió los rayos X en 1895 y poco después Max von Laue y sus colaboradores conjeturaron correctamente que los rayos X eran luz con longitud de onda muy corta, y que las distancias entre las formaciones repetitivas de átomos en un cristal serían del orden de las longitudes de onda de los rayos X. Por tanto, un cristal debería actuar como rejilla y difractar rayos X de la misma forma en que ra-

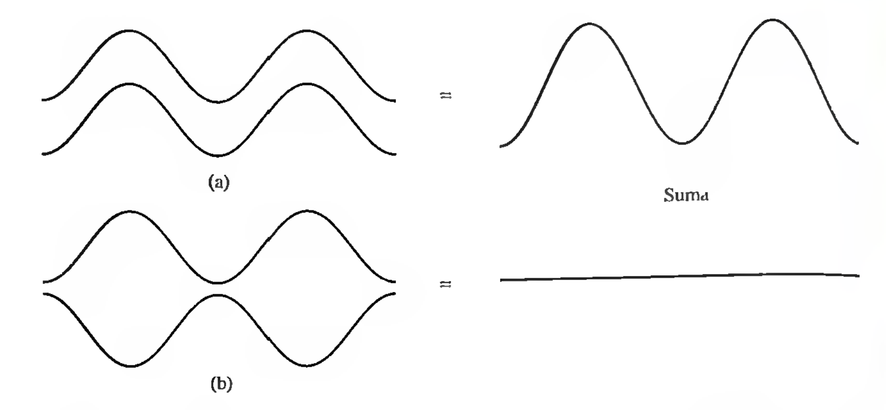


Figura 15.19 Interferencia de ondas. (a) Hay interferencia constructiva cuando dos ondas en fase se combinan para producir una onda de mayor amplitud. (b) Hay interferencia destructiva cuando se combinan dos ondas de la misma magnitud que están exactamente fuera de fase. El resultado es una amplitud de cero.

La superficie de un disco compacto de audio o un CD-ROM contiene líneas muy juntas que difractan la luz y la separan en sus colores componentes. Esto origina que los espacios entre las líneas tienen aproximadamente la misma magnitud que la longitud de onda de la luz visible (⇐ *pág. 308*).

yones muy juntos en una superficie difractan la luz visible para producir un arcoíris de colores. En un experimento importante, se enfocaron rayos X en un cristal de vitriolo azul [sulfato de cobre(II) pentahidratado] y los rayos difractados se detectaron en una placa fotográfica.

Al enterarse de este experimento, William y Lawrence Bragg, padre e hijo, propusieron usar los rayos X para determinar las distancias entre los átomos de cristales. Una pequeña parte de un haz de rayos X incidente se refleja en cada plano de átomos, y ciertas formaciones de estos planos hacen que las reflexiones se interfieran mutuamente. Si la interferencia es *constructiva*, las ondas se combinan para producir rayos X difractados que se pueden observar porque exponen un punto de una película fotográfica. Cuando la interferencia es *destructiva* las ondas se cancelan parcial o totalmente entre sí y no se observa difracción de rayos X (Figura 15.19). Que la interferencia sea constructiva o destructiva depende de la longitud de onda de los rayos X y de la distancia entre los planos de los átomos. Si se conoce la longitud de onda, la distancia puede calcularse a partir del patrón de difracción de rayos X que se observa (Figura 15.20).

Después de los trabajos pioneros de los Bragg, otros demostraron que la intensidad de dispersión de los rayos X depende de la densidad electrónica de los átomos del cristal. Esto trae como consecuencia que un átomo de hidrógeno es menos eficaz para dispersar rayos X, mientras que los átomos como el plomo o el mercurio son muy eficaces. La **cristalografía de rayos X,** la ciencia de determinar estructuras cristalinas en la escala atómica, se basa en estas ideas. Hoy día los cristalógrafos em-

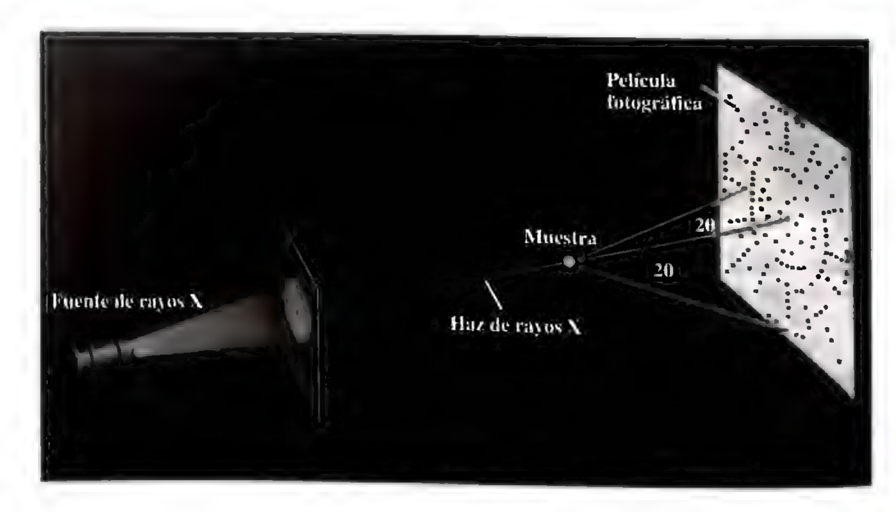


Figura 15.20 Experimento de difracción de rayos X. Un haz de rayos X se dirige hacia un sólido cristalino. Los átomos del sólido dispersan los fotones de rayos X. Los ángulos de dispersión (θ) dependen de las posiciones de los átomos. Se usan computadoras para calcular las posiciones de los átomos que determinan los ángulos de dispersión.

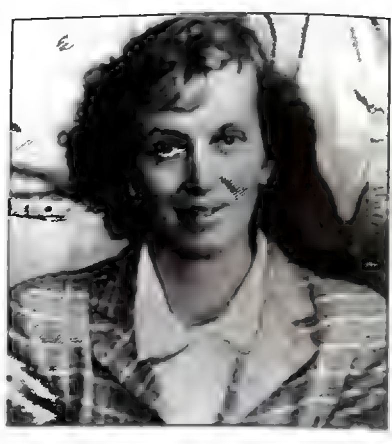
Retrato de un científico • *Dorothy Crowfoot Hodgkin (1910–1994)*

Dorothy Crowfoot Hodgkin nació en Egipto donde su padre era supervisor de escuelas y de monumentos antiguos. Se educó en Inglaterra y se graduó en la Oxford University en 1931. Le fascinaba el estudio de los cristales e ingresó a la Cambridge University donde trabajó en el Instituto de Mineralogía bajo la dirección de John D. Bernal. Casi un año después, la Universidad de Oxford la invitó a regresar como profesora de química, y permaneció allí hasta su retiro en 1977.

Su primer logro importante en cristalografía fue la determinación de la estructura de la penicilina, labor que completó en 1945. Después de la Segunda Guerra Mundial, comenzó a trabajar en la determinación de la vitamina B_{12}, que se emplea para tratar la anemia perniciosa. Por esos trabajos Hodgkin recibió el premio Nobel de Química en 1964. Tiempo después, determinó la estructura de la insulina. Todos estos compuestos contienen átomos ligeros que dispersan débilmente, y gran parte de su trabajo consistió en desarrollar una minuciosa técnica experimental que, en las palabras de un biógrafo, "transformó la cristalografía de un arte oculto en una herramienta científica indispensable".

$CH_2{=}CHCH_2SCH_2C(=O){-}NH{-}$ (anillo β-lactámico con S, CH_3, CH_3, N, O, COOH)

penicilina O



Dorothy Crowfoot Hodgkin.

plean computadoras y fotoceldas para medir con exactitud los ángulos de reflexión y las intensidades de los rayos X difractados por cristales. Si bien los primeros trabajos de los Bragg y otros fueron con minerales, ahora es común determinar las estructuras de compuestos orgánicos cristalinos con rayos X, aunque los átomos de carbono, oxígeno e hidrógeno, más ligeros, reflejan los rayos X con relativamente poca intensidad.

Desde su invención, la cristalografía de rayos X se ha utilizado cada vez más para descubrir las estructuras moleculares de sustancias importantes. En 1944 Dorothy Crowfoot Hodgkin determinó la estructura de la penicilina, un antibiótico que salvó incontables vidas durante la Segunda Guerra Mundial. En 1953 James Watson y Francis Crick utilizaron resultados de cristalografía de rayos X obtenidos por Rosalind Franklin para descubrir la estructura de doble hélice del ácido desoxirribonucleico (DNA), la molécula que lleva la información genética (← *pág. 436*).

15.8 METALES, SEMICONDUCTORES Y AISLANTES

Todos los metales son sólidos a temperatura ambiente, con excepción del mercurio (p. f. −38.8 °C). Todos los metales exhiben ciertas propiedades que llamamos metálicas:

- **Alta conductividad eléctrica.** Se usan alambres metálicos para transportar electricidad de las plantas a los hogares y oficinas, porque los electrones de los metales tienen gran movilidad.
- **Alta conductividad térmica.** Aprendemos desde pequeños a no tocar ninguna parte de una olla metálica en una estufa encendida porque transfiere calor rápida y dolorosamente.
- **Ductilidad y maleabilidad.** Casi todos los metales se estiran fácilmente para formar alambre (ductilidad) o se aplanan por martilleo hasta formar láminas delgadas (maleabilidad); algunos (el oro, por ejemplo) se moldean más fácilmente que otros.

- **Lustre.** Las superficies metálicas pulidas reflejan la luz. Casi todos los metales tienen un color blanco plateado porque reflejan todas las longitudes de onda igualmente bien.
- **Insolubilidad en agua y otros disolventes comunes.** Ningún metal se disuelve en agua, pero unos cuantos (principalmente de los Grupos 1A y 2A) reaccionan con el agua para formar gas hidrógeno y soluciones de hidróxidos metálicos.

Como veremos, estas propiedades se explican por los tipos de enlaces que mantienen unidos a los átomos en los metales.

Las entalpías de fusión y puntos de fusión de los metales varían considerablemente. Un punto de fusión bajo se correlaciona con una entalpía de fusión baja, que implica fuerzas de atracción más débiles entre los átomos del metal. El mercurio, que es líquido a temperatura ambiente, tiene una entalpía de fusión de sólo 2.3 kJ/mol. Los metales alcalinos y el galio también tienen entalpías de fusión muy bajas y puntos de fusión notablemente bajos (Tabla 15.6). Compare estos valores con los de la tabla 15.3 para los no metales (⇐ *pág. 668*).

La figura 15.21 muestra las entalpías de fusión de los metales en relación con su posición en la tabla periódica. Los metales de transición, sobre todo los de la tercera serie de transición, tienen puntos de fusión muy altos y entalpías de fusión extraordinariamente altas. El tungsteno (W) tiene el punto de fusión más alto (3410 °C)

TABLA 15.6 Entalpías de fusión y puntos de fusión de algunos metales

Metal	$\Delta H_{fusión}$ (kJ/mol)	Punto de fusión (°C)
Hg	2.3	− 38.8
Li	3.0	180.5
Na	2.59	97.9
Ga	7.5	29.78*
Al	10.7	660.4
U	12.6	1132.1
Ti	20.9	1660.1
W	35.2	3410.1

*Esto explica por qué el galio metálico se funde en la palma de la mano por el calor corporal. El intervalo de temperaturas dentro del cual el galio es líquido es el más amplio de cualquier metal. Su punto de ebullición es aproximadamente 2250 °C.

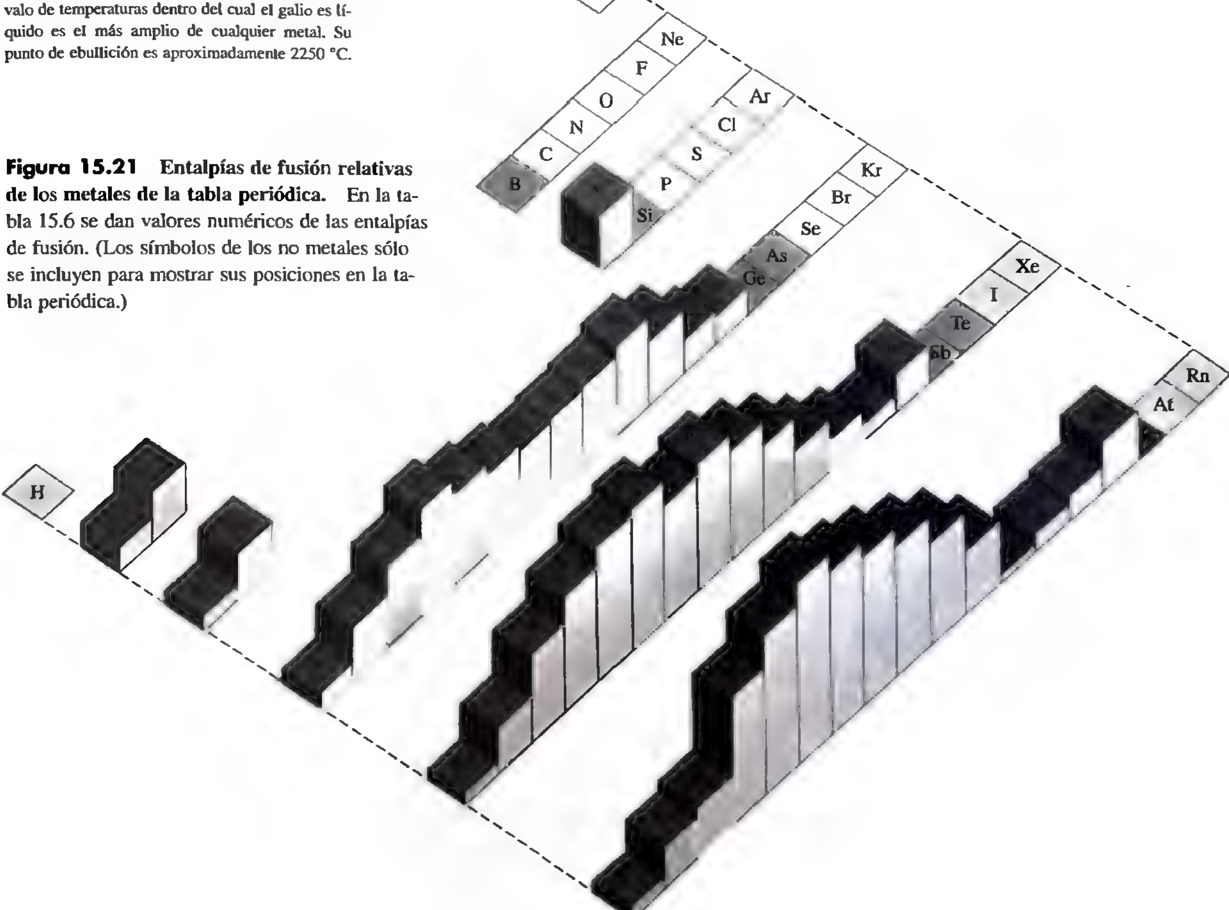


Figura 15.21 Entalpías de fusión relativas de los metales de la tabla periódica. En la tabla 15.6 se dan valores numéricos de las entalpías de fusión. (Los símbolos de los no metales sólo se incluyen para mostrar sus posiciones en la tabla periódica.)

de todos los metales, y entre los elementos ocupa el segundo lugar detrás del carbono (grafito), cuyo punto de fusión es de 3550 °C. El tungsteno puro se usa en las bombillas de luz como filamento: el alambre que brilla al rojo blanco. No se ha encontrado ningún material mejor desde la invención de las bombillas en 1908 por Thomas Edison y sus colaboradores.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 15.6 Cálculo de calores de fusión

Utilice datos de la tabla 15.6 para calcular la energía térmica que debe transferirse para fundir 2.57 cm^3 de mercurio. La densidad del mercurio es de 13.96 g/cm^3.

Respuesta 0.40 kJ

Explicación Primero, determine cuántos moles de Hg están presentes en 2.57 cm^3 de Hg.

$$2.57\ \text{cm}^3 \text{ de Hg} \times \left(\frac{13.69 \text{ g de Hg}}{1\ \text{cm}^3 \text{ de Hg}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de Hg}}{200.59 \text{ g de Hg}}\right) = 0.1754 \text{ mol de Hg}$$

Luego, calcule la cantidad de calor requerida a partir del valor de $\Delta H_{\text{fusión}}$ de la tabla 15.6.

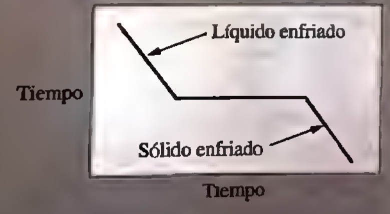
$$\text{Calor requerido} = 0.1754 \text{ mol de Hg} \times \left(\frac{2.3 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de Hg}}\right) = 0.40 \text{ kJ}$$

Práctica de resolución de problemas 15.6

Utilice datos de la tabla 15.6 para calcular el calor requerido para fundir 1.45 g de aluminio.

Ejercicio 15.16 Enfriamiento de un metal líquido hasta solidificarlo

Cuando un metal líquido se enfría hasta la temperatura en la que se solidifica, y luego se enfría el sólido hasta una temperatura aún menor, la "curva de enfriamiento", una gráfica de temperatura contra tiempo, tiene este aspecto:



Explique la forma de esta curva. ¿Todas las sustancias exhiben curvas similares? (⇐ *pág. 232*).

Ejercicio 15.17 Calores de fusión y configuración electrónica

Examine la tabla 8.4 y compare las configuraciones electrónicas que ahí se muestran con los calores de fusión de los metales que se muestran en la tabla 15.6. ¿Percibe alguna correlación entre las configuraciones y esta propiedad? ¿La fuerza de atracción entre los átomos metálicos está correlacionada con el número de electrones de valencia? Explique.

Enlaces metálicos

Las propiedades de los sólidos pueden explicarse por el tipo de enlaces que mantienen unidas a sus partículas. En los sólidos moleculares, las moléculas se mantienen unidas

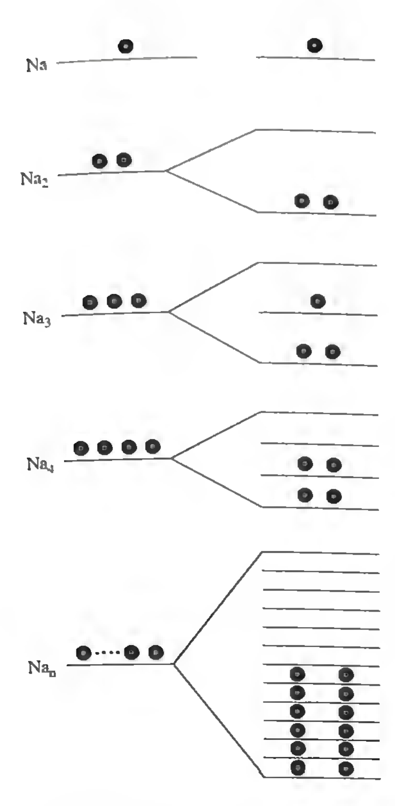


Figura 15.22 Formación de bandas de orbitales de electrones en un cristal metálico. A medida que se añaden átomos al cristal, el número de orbitales disponibles para fusionarse en bandas aumenta, y los electrones se colocan en los niveles de más baja energía que hay.

por fuerzas intermoleculares; en los sólidos iónicos, los iones se mantienen unidos por atracciones electrostáticas entre iones positivos y negativos. Los metales se comportan como si existieran cationes metálicos en un "mar" de electrones móviles: los electrones de valencia de todos los átomos del metal. El **enlace metálico** es la atracción no direccional entre iones metálicos positivos y el mar circundante de carga negativa. Cada ion metálico tiene un gran número de vecinos cercanos. Los electrones de valencia se dispersan por toda la red metálica y mantienen unidos a los iones metálicos positivos. Cuando se aplica un campo eléctrico a un metal, estos electrones de valencia se mueven hacia el extremo que tiene carga positiva, y el metal conduce la electricidad.

A causa de la distribución uniforme de la carga debida a la movilidad de los electrones de valencia en una red metálica, las posiciones de los iones positivos pueden modificarse sin destruir las atracciones entre ellos. Por ello, casi todos los metales pueden doblarse y estirarse para formar alambre; son maleables y dúctiles. En cambio, cuando tratamos de deformar un sólido iónico el cristal casi siempre se quiebra porque se perturba el equilibrio de iones positivos rodeados por iones negativos y viceversa (⇐ *pág. 100*).

Para visualizar el comportamiento de los electrones de enlace en un metal, considere primero la disposición de los electrones en un átomo individual lo bastante alejado de cualquier vecino como para que no haya ningún enlace. En un átomo así los electrones ocupan orbitales que tienen niveles de energía definidos (⇐ *pág. 321*). En un gran número de átomos idénticos separados todos los niveles de energía son idénticos. Si los átomos se acercan entre sí, comienzan a influir unos en otros. Los niveles de energía idénticos se desplazan hacia arriba y hacia abajo, y se convierten en bandas de niveles de energía características de los grandes agregados de átomos metálicos (Figura 15.22). Una **banda de energía** es un grupo grande de orbitales cuyas energías no son muy diferentes y cuya energía media es igual a la energía del orbital correspondiente en un átomo individual. En algunos casos hay un traslapo de bandas de energía para diferentes tipos de electrones (*s*, *p*, *d*, etc.); en otros, hay una brecha entre diferentes bandas de energía.

Dentro de cada banda, los electrones llenan los orbitales de más baja energía de manera análoga a como llenan los orbitales en los átomos. El número de electrones en una banda de energía dada depende del número de átomos metálicos en el cristal. Al considerar la conductividad y otras propiedades de los metales, casi siempre basta con considerar sólo los electrones de valencia, ya que todos los demás electrones ocupan bandas totalmente llenas en las que dos electrones ocupan cada orbital. En éstas, ningún electrón puede moverse de un orbital a otro, porque no hay espacio vacío para él.

La banda que contiene los electrones de valencia (la **banda de valencia**) está llena parcialmente, y la adición de una poca de energía más puede hacer que un electrón se excite y pase a un orbital con una energía un poco mayor. Tal incremento en la energía puede lograrse aplicando un campo eléctrico, por ejemplo. La presencia de orbitales vacíos, de baja energía, en la que pueden entrar electrones permite a éstos tener movilidad y conducir una corriente eléctrica (Figura 15.23).

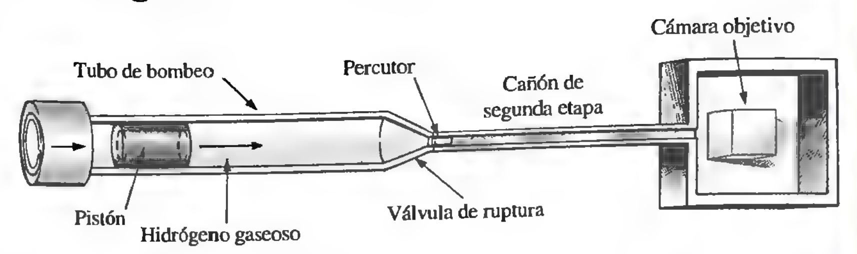
Cuando un metal se calienta, los electrones de valencia se excitan térmicamente y se mueven a orbitales vacíos bajos de una banda de conducción. Cuando ocurre el proceso inverso, se libera energía térmica. Esta capacidad de los electrones de valencia de una red metálica para moverse fácilmente hacia bandas de conducción vacías también explica el lustre de los metales. Los electrones pueden absorber una amplia gama de longitudes de onda porque la energía de las bandas de conducción es muy cercana a la de las bandas llenas. A medida que estos electrones excitados regresan a sus estados de energía más bajos, emiten diversas longitudes de onda de luz (⇐ *pág. 305*).

La teoría de las bandas de energía también explica por qué algunos sólidos son **aislantes** y no conducen la electricidad. En un aislante las bandas de energía no se traslapan. Más bien, hay una brecha grande entre ellas (Figura 15.23). Hay muy pocos electrones con la suficiente energía para saltar la gran brecha desde una banda de

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Hidrógeno metálico

El hidrógeno, con su solitario electrón *s*, a veces se agrupa con los metales alcalinos en la tabla periódica. Sin embargo, el hidrógeno forma un gas diatómico estable en lugar de existir en forma de metal como los metales alcalinos. Ya en 1935 se había sugerido que el hidrógeno podría existir como metal si de alguna manera sus átomos pudieran juntarse lo suficiente bajo presión. Ahora, científicos del Lawrence Livermore Laboratory en Berkeley, California, creen haber logrado preparar hidrógeno metálico empleando un potente cañón que dispara un pistón por un tubo y comprime una muestra de hidrógeno a una presión de unos 1.4 megabars. Los experimentos han demostrado que las muestras de hidrógeno sí se vuelven metálicas, como lo prueba una gran disminución (10^4) en la resistencia eléctrica inmediatamente después de la compresión causada por el cañón. Lo interesante de estos experimentos es que el hidrógeno se vuelve metálico a presiones mucho más bajas que las predichas por la teoría.



Esto es importante porque podría ayudar a explicar por qué Júpiter, un planeta en cuyo centro hay hidrógeno a gran presión debida a las fuerzas gravitacionales, tiene un campo magnético tan grande. Si el centro de hidrógeno metálico de Júpiter se extiende hasta un radio mayor que lo que se creía, hay mucho más hidrógeno presente en el estado metálico. Esto explicaría el intenso campo magnético del planeta. (El campo magnético de la Tierra se debe a su centro de hierro metálico, calentado por fuerzas gravitacionales.)

Algún día, el hidrógeno metálico podría ser cosa común porque los teóricos creen que, una vez formado, podría ser estable a temperaturas y presiones ordinarias. Si puede hacerse, el hidrógeno metálico sin duda tendría muchos usos interesantes. Por ejemplo, ¡sería el metal más ligero de todos!

Fuente: The New York Times, *marzo 26, 1996, pág. C1.*

menor energía llena hasta una banda de mayor energía vacía, por lo que no fluye una corriente cuando se aplica un campo eléctrico externo.

En los **semiconductores** hay brechas de energía muy *angostas* entre las bandas de energía totalmente ocupadas y las bandas de energía vacías (Figura 15.23). A temperaturas muy bajas, los electrones permanecen en la banda de baja energía llena y los semiconductores no son buenos conductores. A temperaturas más altas, o cuando se aplica un campo eléctrico, algunos electrones tienen suficiente energía para saltar la brecha y entrar en una banda de energía vacía. Esto permite que fluya una corriente eléctrica.

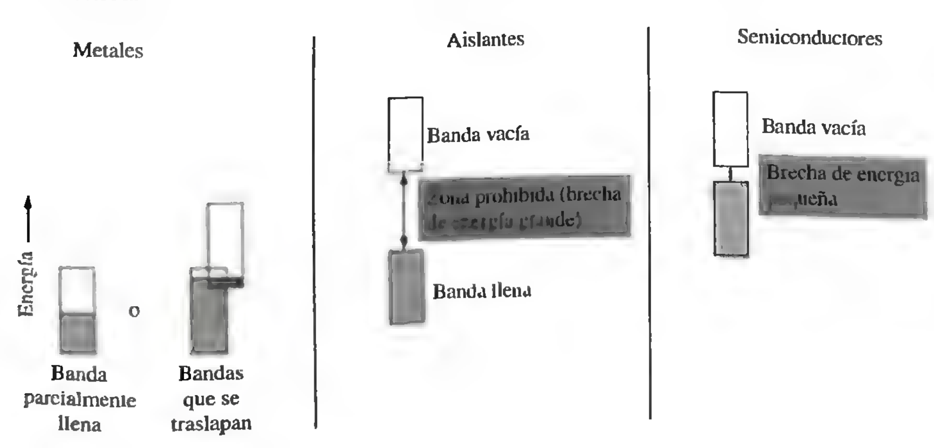


Figura 15.23 Diferencias en las bandas de energía de orbitales disponibles en metales, aislantes y semiconductores. En cada caso, un área no sombreada representa una banda de conducción.

15.9 EL SILICIO Y LOS CHIPS

El silicio se clasifica como semiconductor "intrínseco" porque el elemento mismo es semiconductor. Se puede obtener silicio con una pureza de cerca del 98% calentando sílice (arena purificada) y coque (una forma impura de carbono) a 3000 °C en un horno de arco eléctrico (⇐ *pág. 170*).

$$SiO_2(s) + 2\,C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Si(s) + 2\,CO(g)$$

El silicio con este grado de pureza puede alearse con aluminio y magnesio para aumentar la dureza y durabilidad de los metales y se utiliza para elaborar polímeros de silicona. Sin embargo, para usarse en dispositivos electrónicos se requiere un grado mucho mayor de purificación. Se puede preparar silicio de alta pureza reduciendo $SiCl_4$ con magnesio.

$$SiCl_4(\ell) + 2\,Mg(s) \longrightarrow Si(s) + 2\,MgCl_2(s)$$

El cloruro de magnesio, que es soluble en agua, se elimina posteriormente por lavado. La purificación final del silicio se efectúa por un proceso de fusión llamado **refinación por zonas** (Figura 15.24), que produce silicio con menos de 1 ppmm de impurezas como boro, aluminio y arsénico. La refinación por zonas aprovecha el hecho de que las impurezas a menudo son más solubles en la fase líquida que en la sólida. A medida que una zona fundida caliente se desplaza a lo largo de la muestra que se está purificando, las impurezas se desplazan junto con la porción licuada de la muestra. A medida que la zona calentada se enfría, la muestra que se resolidifica queda más pura que antes. Suelen requerirse varias pasadas de la zona fundida caliente para alcanzar el grado de pureza necesario para fabricar dispositivos semiconductores.

Al igual que todos los semiconductores, el silicio de alta pureza no conduce una corriente eléctrica si no se le aplica cierto voltaje, pero a voltajes altos conduce moderadamente bien. Las propiedades semiconductoras del silicio pueden mejorarse por

(a)

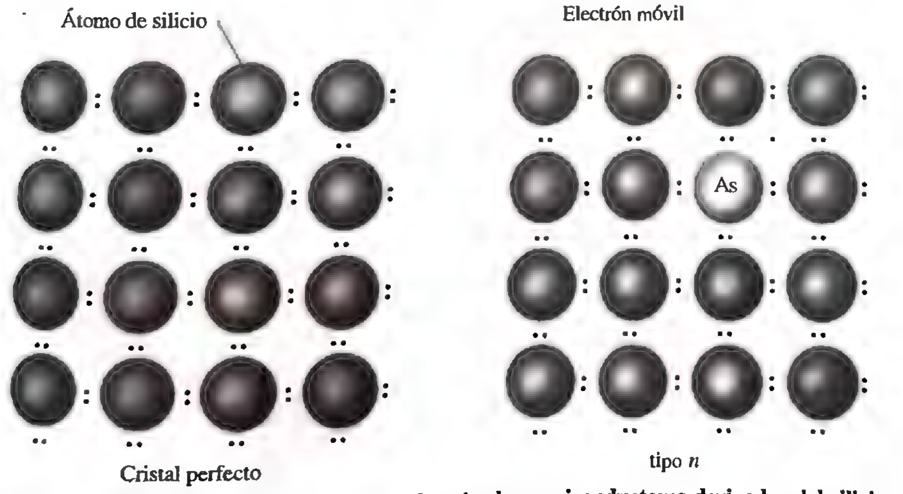
(b)

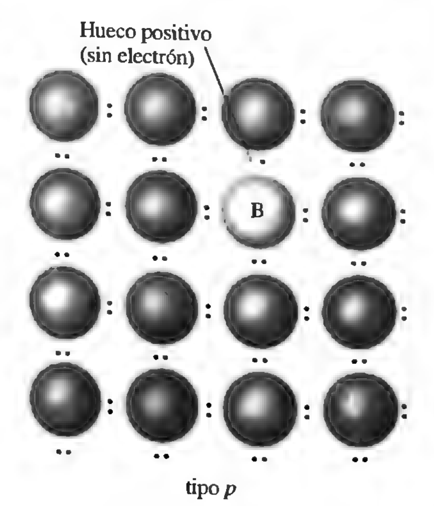
Figura 15.24 Refinación por zonas. (a) A medida que la región (zona) fundida sube lentamente por un cristal, se lleva las impurezas y deja atrás un cristal altamente purificado (b). (Los distintos tonos que se observan en esta muestra purificada se deben a una delgada capa superficial, no a impurezas en el grueso del cristal.) *(C.D. Winters)*

Oblea de silicio altamente purificado.

un proceso llamado dopaje o adulteración. El **dopaje** es la adición de una cantidad minúscula de algún otro elemento (*dopante*) al silicio. Por ejemplo, suponga que unos cuantos átomos de boro (o de algún otro elemento del Grupo 3A) sustituyen a átomos de silicio (Grupo 4A) en el silicio sólido. El boro sólo tiene tres electrones de valencia, mientras que el silicio tiene cuatro. Esto deja una deficiencia de un electrón alrededor del átomo de B, creando un *hueco positivo* por cada átomo de B añadido. Por ello, el silicio dopado de esta manera se llama silicio tipo positivo o tipo *p* (Figura 15.25). Cuando se añaden unos cuantos átomos de un elemento del Grupo 5A como el arsénico, sólo cuatro de los cinco electrones de valencia del As se usan para formar enlaces con cuatro átomos de Si, lo que deja un electrón con relativa libertad de movimiento. Este tipo de silicio se llama silicio tipo negativo o tipo *n*, porque tiene electrones de valencia (negativos) extra.

Un hueco positivo en una banda de energía de un semiconductor es un lugar en el que hay un electrón menos que lo normal y por tanto una carga positiva extra.





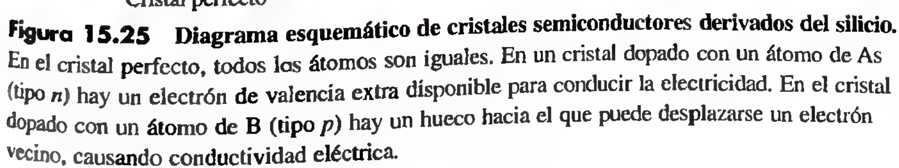
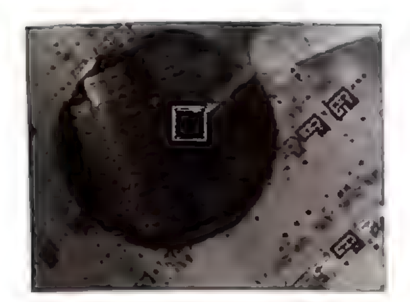


Figura 15.25 Diagrama esquemático de cristales semiconductores derivados del silicio. En el cristal perfecto, todos los átomos son iguales. En un cristal dopado con un átomo de As (tipo *n*) hay un electrón de valencia extra disponible para conducir la electricidad. En el cristal dopado con un átomo de B (tipo *p*) hay un hueco hacia el que puede desplazarse un electrón vecino, causando conductividad eléctrica.

En 1947 se inventó un dispositivo electrónico llamado *transistor*. El más sencillo de estos dispositivos emplea capas de silicio dopado *n-p-n* o *p-n-p*. También se usa germanio, un elemento del Grupo 4A que está justo debajo del silicio en la tabla periódica, en lugar de silicio. La aplicación más revolucionaria de las propiedades semiconductoras del silicio ha sido el diseño de circuitos eléctricos integrados (IC) en diminutos trozos (*chips*) de silicio de poco más de 1 mm de diámetro. En un solo circuito integrado a menudo hay miles y hasta millones de transistores, además de los circuitos que llevan las señales eléctricas. Estos dispositivos, en forma de memorias para computadora y unidades centrales de procesamiento (UCP) son ubicuos en nuestra sociedad. Se encuentran en calculadoras, cámaras, relojes, juguetes, máquinas para cambiar billetes, marcapasos cardiacos y muchos otros productos. En verdad, el silicio es el mundo que pisamos (arena y rocas de silicatos) y al mismo tiempo nuestro constante compañero en las comunicaciones y los controles electrónicos (el chip).



Chip de microcomputadora. A medida que se reduce el tamaño de los chips, la pureza del silicio adquiere mayor importancia, porque las impurezas pueden impedir que un circuito funcione correctamente. *(Cortesía de AT&T Bell Laboratories)*

El silicio dopado también es la base de la **celda solar.** Cuando una capa de silicio dopado tipo *n* está junto a una capa tipo *p*, los electrones extra de la capa tipo *n* tienden a aparearse con los electrones no apareados de los huecos de la capa tipo *p*. Si las dos capas están conectadas por un circuito eléctrico externo, la luz que incide en el silicio proporciona suficiente energía para hacer que fluya una corriente eléctrica. Cuando se absorbe un fotón, excita un electrón a un orbital de mayor energía y le permite salir de la capa de silicio tipo *n* y fluir a través del circuito externo hasta la capa tipo *p*. A medida que la capa tipo *p* se vuelve más negativa (por la adición de electrones), los electrones extra son repelidos *internamente* de regreso hacia la capa tipo *n* (que se ha vuelto positiva por la pérdida de electrones a través del circuito). Este proceso puede continuar en tanto las capas de silicio estén expuestas a la luz y el circuito permanezca cerrado.

Una celda solar típica se construye sobre una capa de sustrato (soporte) de plástico o vidrio (Figura 15.26). Junto al sustrato hay una delgada capa de metal que transfiere electrones a la capa semiconductora tipo *p*. La capa semiconductora de hasta arriba es tipo *n*; recibe los rayos del Sol y es casi transparente. Para hacer que más de la luz solar que incide en la superficie entre en la capa superior, se añade un recubrimiento antirreflejante de óxido de indio y estaño ($InSnO_2$). Una estructura de retícula metálica sobre la celda funciona como segundo electrodo, y permite que un máximo de luz incida en la capa tipo *n*. La eficiencia de una celda solar depende de qué tan bien puede absorber fotones y convertir la luz en energía eléctrica. Los fotones que se reflejan, pasan a través o producen únicamente calor reducen la eficiencia de la celda.

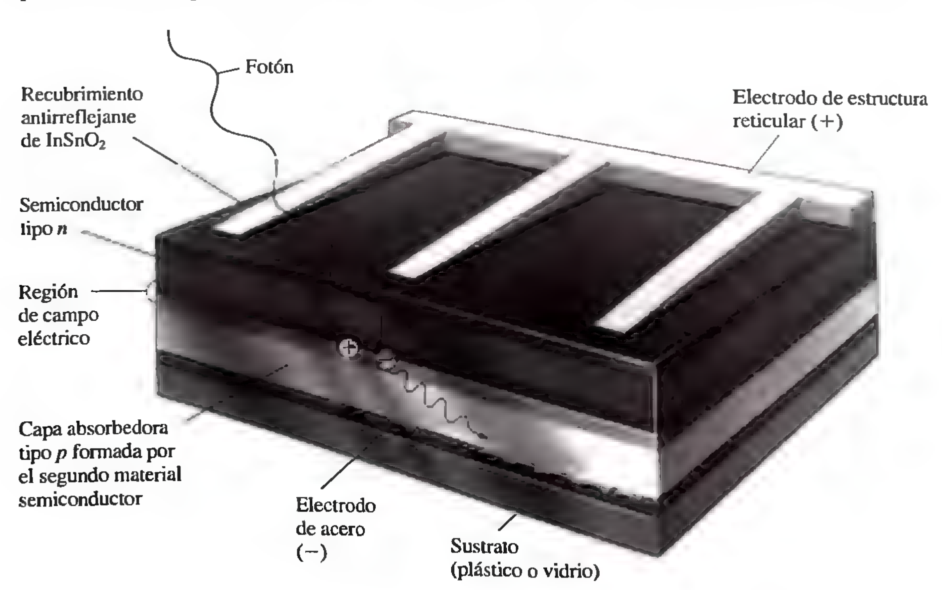


Figura 15.26 Celda fotovoltaica típica con capas de silicio dopado. *(Adaptado de Scientific American)*

Las celdas solares están en el umbral de ser el siguiente gran avance tecnológico, tal vez comparable con el chip de computadora. Aunque ya hay automóviles experimentales que funcionan con luz solar y existen muchas novedosas aplicaciones de las celdas solares, el verdadero avance consistirá en el uso general de bancos de celdas solares como planta para generar grandes cantidades de electricidad. Una planta que ya opera en California utiliza celdas solares para generar 20 megawatts (MW) de potencia al día: suficiente para abastecer de electricidad a una ciudad del tamaño de Tampa, Florida.

15.10 SÓLIDOS DE RED

Varios sólidos se componen de átomos no metálicos conectados por una red de enlaces covalentes. Tales **sólidos de red** consisten realmente en una sola molécula enorme —una supermolécula— en la que todos los átomos están conectados a todos los demás por una red de enlaces. En un sólido de red no existen moléculas pequeñas individuales.

Grafito y diamante

El grafito y el diamante son alótropos del carbono (⇐ *pág. 34*). El nombre del grafito proviene del vocablo griego *grafein* que significa "escribir", porque uno de sus primeros usos fue para escribir en pergamino. Los artistas actuales todavía dibujan con carbón, una forma impura del grafito, y escribimos con lápices que tienen minas de grafito. El grafito es un ejemplo de una *red sólida plana* (Figura 15.27). Los planos consisten en anillos hexagonales de átomos de carbono (como los del benceno,

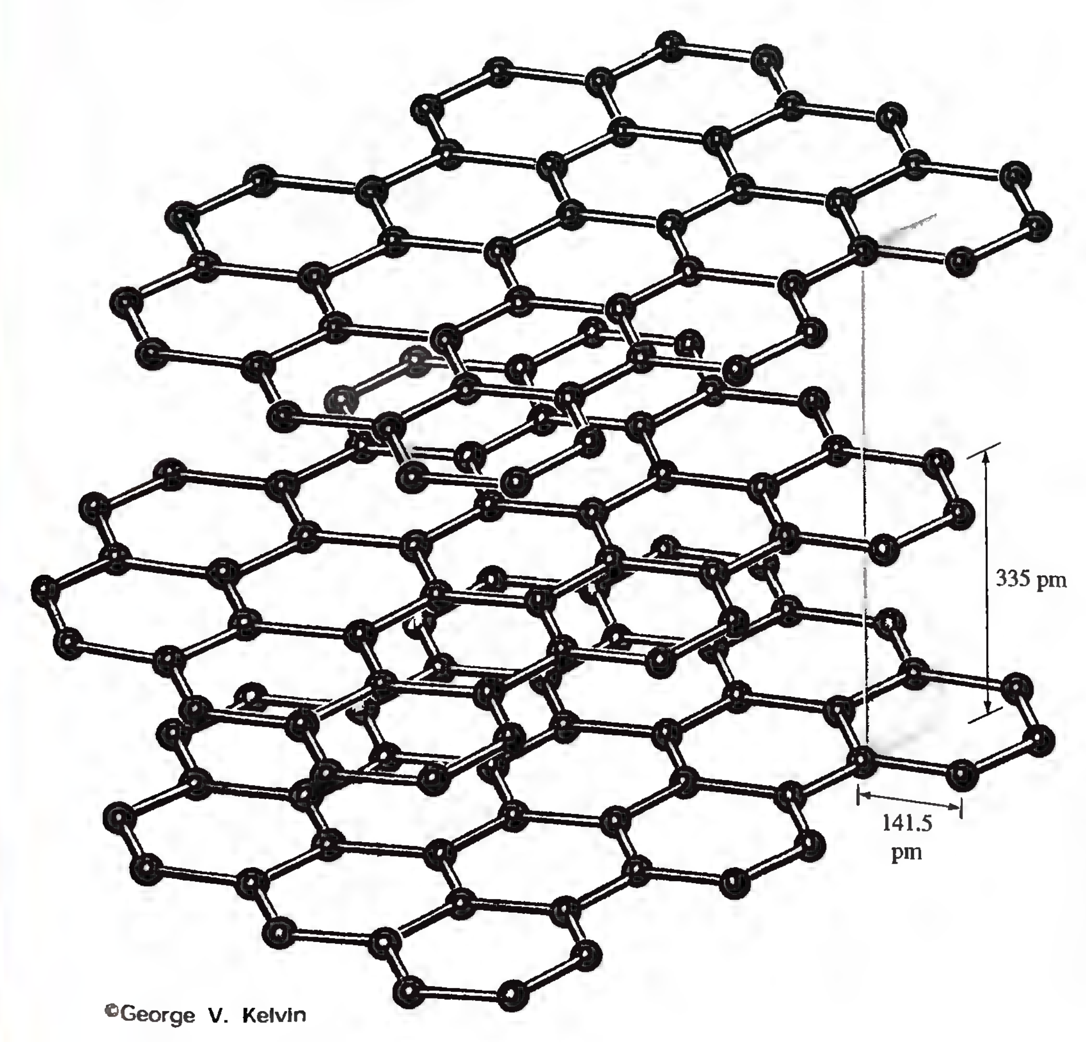


Figura 15.27 Estructura del grafito. Se muestran tres de las muchas capas de anillos de carbono de seis miembros. Estas capas pueden deslizarse unas sobre otras con relativa facilidad, lo que hace al grafito un buen lubricante. Además, algunos de los electrones de valencia del carbono están deslocalizados, y esto hace al grafito un buen conductor de la electricidad.

pág. 377). Cada hexágono comparte sus seis lados con otros hexágonos que lo rodean, formando una *red bidimensional*. Algunos de los electrones de enlace pueden moverse libremente por esta red, así que el grafito conduce la electricidad. Hay fuertes enlaces covalentes entre los átomos de carbono que están en el mismo plano, pero las atracciones entre los planos se deben a fuerzas de London y por tanto son más débiles. La consecuencia es que los planos pueden deslizarse fácilmente unos sobre otros, y esto hace que el grafito sea un excelente lubricante sólido para usos en los que las grasas y aceites son indeseables, como en las cerraduras.

Los diamantes también consisten en anillos de carbono de seis miembros, pero cada átomo de carbono está unido a otros *cuatro* (en lugar de tres, como en el grafito) mediante enlaces covalentes sencillos. Esto forma una *red tridimensional* (Figura 15.8). A causa de la disposición tetraédrica de los enlaces alrededor de cada átomo de carbono, los anillos de seis miembros de la estructura del diamante están plegados. En el grafito las capas están mucho más separadas que las distancias normales de los enlaces C—C. Por ello, el diamante es más denso que el grafito (3.51 g/cm^3 y 2.22 g/cm^3, respectivamente). Además, como sus electrones de valencia están localizados entre átomos de carbono, el diamante no conduce la electricidad. El diamante es uno de los materiales más duros y también uno de los mejores conductores del calor que se conocen. Además, es transparente a la radiación visible, infrarroja y ultravioleta. Por último, su relativamente baja densidad y alta rigidez hace que los diamantes sean ideales para producir sonidos con frecuencias de hasta 60,000 Hz, mucho más allá del límite del oído humano. ¿Qué más podría pedir un científico a un mineral: excepto una forma económica y práctica de producirlo?

La distancia entre planos es más de dos veces la distancia entre los átomos de carbono más cercanos dentro de un plano.

Ejercicio 15.18 ¿Cómo fabricaría diamantes?

Dadas las propiedades del grafito y del diamante, prediga qué condiciones de temperatura y presión podrían utilizarse si se quisiera convertir el grafito, que es barato, en valiosos diamantes en un tiempo razonable. (*Sugerencia:* Aplique el principio de Le Chatelier pág. 586.)

Figura 15.28 Estructura del diamante. Cada átomo de carbono está unido por enlaces covalentes con otros cuatro átomos de carbono.

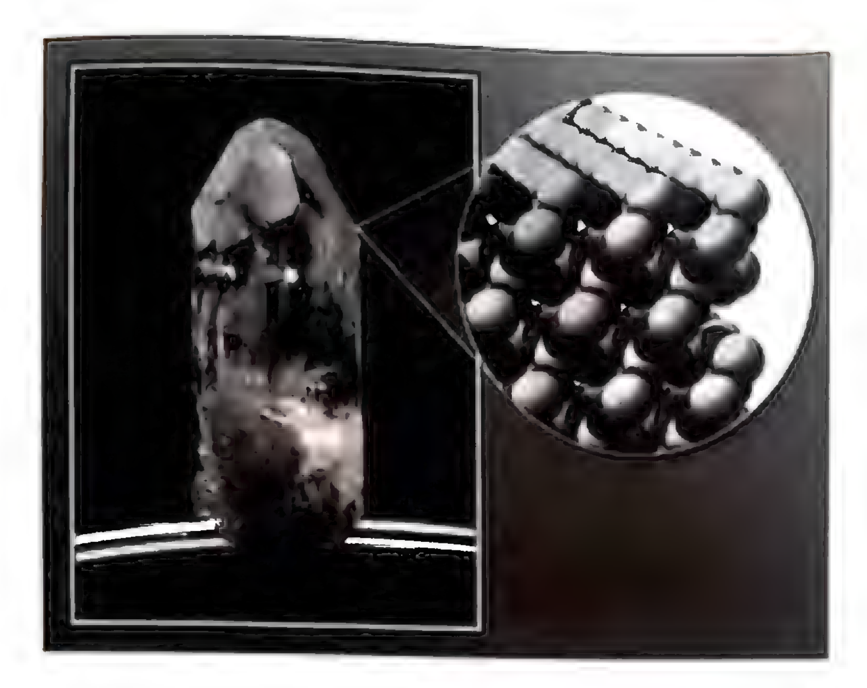


Figura 15.29 Cristal de cuarzo puro (SiO_2 puro). El cuarzo es uno de los minerales más comunes en la Tierra. El cuarzo puro, incoloro, se usó como material de adorno ya en la edad de piedra, y en la época de los romanos se sabía que una cuña (o prisma) de cuarzo podía dispersar los rayos del Sol para formar un arcoíris de colores. Hoy día los cristales de cuarzo se emplean como osciladores en relojes, radios, videograbadoras y computadoras. *(C.D. Winters)*

En la década de 1950, científicos de la General Electric en Schenectady, Nueva York, lograron lo que los alquimistas habían intentado durante siglos: la síntesis de diamantes. ¡Los científicos de GE incluso utilizaron materiales carbonosos tan diversos como la madera y la mantequilla de maní para alardear de su capacidad para sintetizar diamantes! Su técnica, que se sigue usando aún, consistió en calentar grafito a una temperatura de 1500 °C en presencia de un catalizador metálico, como el níquel o el hierro, a una presión de 50,000 a 65,000 atm. En estas condiciones, el carbono se disuelve en el metal y se recristaliza en su forma de más alta densidad, convirtiéndose lentamente en diamante. El mercado mundial de los diamantes sintéticos asciende actualmente a unos 500 millones de dólares; muchos de estos diamantes se emplean en abrasivos y en herramientas de corte para perforaciones. Aunque se han producido diamantes con calidad de gema a partir del grafito, son demasiado costosos en comparación con los diamantes naturales.

SiO_2 cristalino y silicatos

La diferencia del carbono, que forma CO_2 molecular, el silicio forma un dióxido que es un sólido de red. El SiO_2 puro se llama *sílice*, y la forma más común de sílice pura es el cuarzo α. La sílice (Figura 15.29) es un componente importante de muchas rocas como granito y arenisca, y ocurre sólo como cristal de roca puro y en diversas formas menos puras. Cuando el cuarzo α se calienta a casi 1500 °C, se transforma en otra forma cristalina, cristobalita, en la que los enlaces Si—O—Si están dispuestos como los enlaces Si—Si—Si del silicio elemental. En ambos casos, cada átomo de silicio está rodeado por cuatro átomos de O para formar un tetraedro de SiO_4, pero estos tetraedros se acomodan de forma distinta en el cuarzo y en la cristobalita. Ésta es también la disposición de los átomos de carbono en el diamante (*Figura 15.28*). Esta estructura tetraédrica es importante porque se encuentra en diversas formas de sílice y también en las estructuras de los compuestos de carbono.

Las principales modificaciones cristalinas del SiO_2 consisten en formaciones infinitas de tetraedros de SiO_4 que comparten esquinas. En los minerales de silicato, los tetraedros de SiO_4 comparten una o más esquinas para formar cadenas, anillos, láminas y estructuras tridimensionales.

Los fascinantes colores de algunas gemas provienen de impurezas en cristales de silicato naturales que, si fueron puros, serían incoloros. Por ejemplo, el corindón puro, una forma cristalina de óxido de aluminio (Al_2O_3), es un sólido cristalino incoloro en el que cada ion Al^{3+} está encerrado en una jaula de seis iones O^{2-}. Si cerca del 1% de los iones aluminio es sustituido por iones Cr^{3+}, el cristal es un rubí. El rubí es rojo porque los iones cromo absorben luz en el extremo azul del espectro visible, mientras que la luz roja rubí atraviesa el cristal.

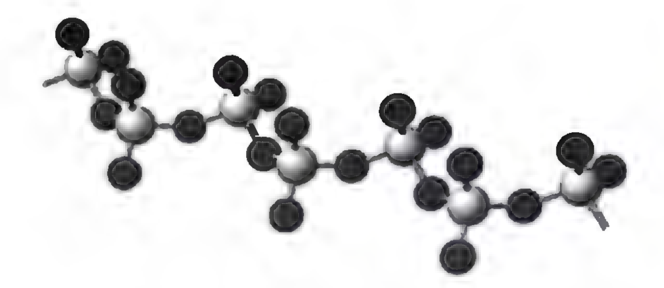


Figura 15.30 Estructura de piroxeno. Cada tetraedro de SiO_4 comparte un átomo de O con otro tetraedro de SiO_4 en cada lado. El resultado es una estructura de cadena. La fórmula de la cadena es $(SiO_3)_n^{6-}$

Unidad SiO_4 tetraédrica

Los minerales de silicato más simples son los *piroxenos*, que contienen cadenas extendidas de tetraedros de SiO_4 encadenados (Figura 15.30). Sus fórmulas parecen contener el ion metasilicato, SiO_3^{2-}. Una fórmula representativa es Na_2SiO_3. Si dos de esas cadenas se tienden juntas, podrían enlazarse compartiendo átomos de oxígeno de cadenas adyacentes (Figura 15.31). El resultado es un *anfibol*, del cual los minerales de *asbesto* son ejemplos excelentes. A causa de su estructura de cadenas de doble hilo, los minerales de asbesto son fibrosos y hasta pueden tejerse para fabricar un material parecido a una tela.

Lo que llamamos "asbesto" no es una sola sustancia. Más bien, el nombre de asbesto se aplica ampliamente a una familia de silicatos hidratados naturales que cristalizan de manera fibrosa. Estos minerales generalmente se subdividen en dos formas, fibras de serpentina y de anfibol. Cada año se extraen cerca de 5 millones de toneladas de la forma serpentina del asbesto, el crisotilo, principalmente en Canadá y en la ex Unión Soviética; ésta es prácticamente la única forma que se usa comercialmente en Estados Unidos. Otra forma, el anfibol crocidolita, se extrae en pequeñas cantidades, principalmente en Sudáfrica. Los dos minerales difieren considerablemente en su composición, color, forma, solubilidad y persistencia en los tejidos humanos. Esta última propiedad es importante para determinar la toxicidad del asbesto. La crocidolita es azul, relativamente insoluble, y persiste en los tejidos. Sus fibras son largas, delgadas y rectas, y pueden penetrar las angostas vías pulmonares. En contraste, el crisotilo es blanco y tiende a ser soluble y a desaparecer en los tejidos. Sus fibras son rizadas; se enrollan como hilo y el organismo las rechaza más fácilmente. La exposición ocupacional a largo plazo a ciertos minerales de asbesto puede causar cáncer pulmonar. Aunque hay cierto desacuerdo en las comunidades médica y científica, hay indicios convincentes de que los anfiboles como la crocidolita son cancerígenos mucho más potentes que las serpentinas como el crisotilo. Puesto que la mayor parte del asbesto en los edificios públicos es del tipo crisotilo, la campaña para eliminar el aislamiento de asbesto podría ser una reacción exagerada y desatinada en muchos casos. No obstante, muchos materiales que contienen asbesto se han retirado del mercado y ahora existen normas estrictas para manejar y usar el asbesto.

Si el enlazado de las cadenas de silicato continúa en dos dimensiones, se producen láminas de unidades SiO_4 tetraédricas (Figura 15.32). Diversos minerales arci-

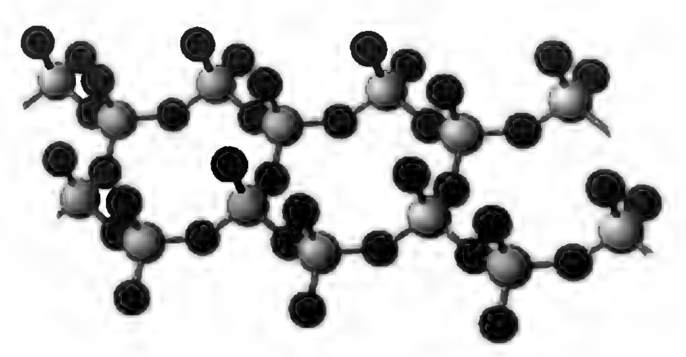


Figura 15.31 Estructura de anfibol. Dos cadenas de unidades de SiO_4, cada una como la de la figura 15.30, comparten átomos de O entre ellas para formar una estructura tipo listón.

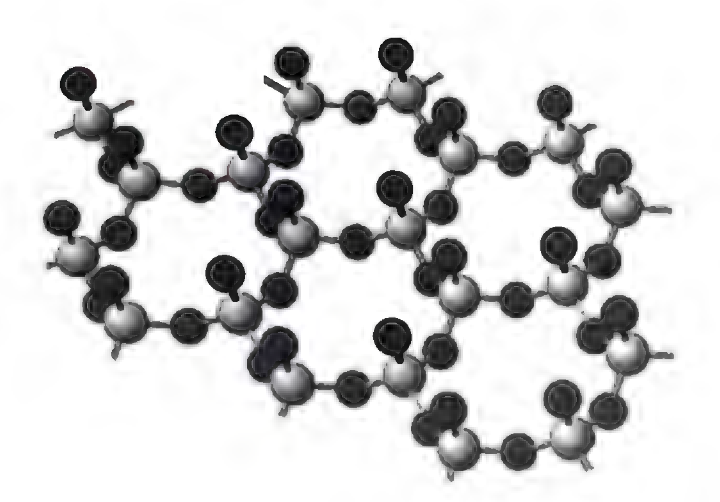


Figura 15.32 Estructura de mica. Cada unidad de SiO_4 comparte tres átomos de O con unidades de SiO_4 adyacentes para formar una estructura de capas que se extiende a grandes distancias en ambas dimensiones.

llosos y la mica tienen esta estructura de silicato laminar. La mica, por ejemplo, se usa para preparar pintura "metálica" para automóviles.

Las arcillas son componentes fundamentales de los suelos que provienen del intemperismo de rocas ígneas. Las arcillas se han usado desde los albores de la historia humana para elaborar vasijas, tabiques, tejas y materiales para escritura. Las arcillas en realidad son *aluminosilicatos*, en los que algunos iones Si^{4+} han sido reemplazados por iones Al^{3+}. El feldespato, un componente de muchas rocas, se intemperiza por la siguiente reacción para formar la arcilla *caolinita.*

Las rocas ígneas se formaron a partir de material fundido como la lava de un volcán. El feldespato es una forma de roca ígnea que contiene minerales de silicato cristalinos. Los feldespatos constituyen el 60% de la corteza terrestre.

$$\underset{\text{feldespato}}{2\,KAlSi_3O_8(s)} + CO_2(g) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow \underset{\text{caolinita}}{Al_2(OH)_4Si_2O_5(s)} + 4\,SiO_2(s) + K_2CO_3(ac)$$

La estructura de la caolinita consiste en capas de tetraedros SiO_4 unidos en láminas, como en la mica, pero estas láminas están intercaladas con capas de iones Al^{3+}, cada uno de los cuales está rodeado por seis átomos de oxígeno de las láminas silicio-oxígeno así como iones OH^- (Figura 15.33). Cuando los iones Al^{3+} son

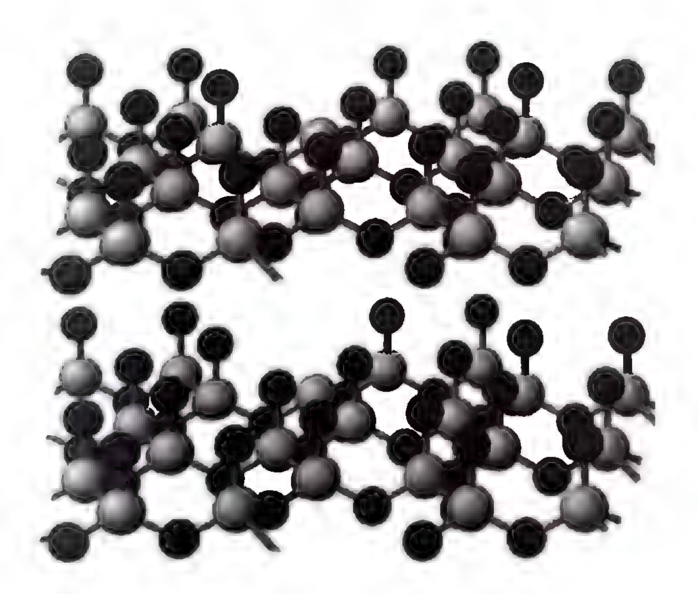


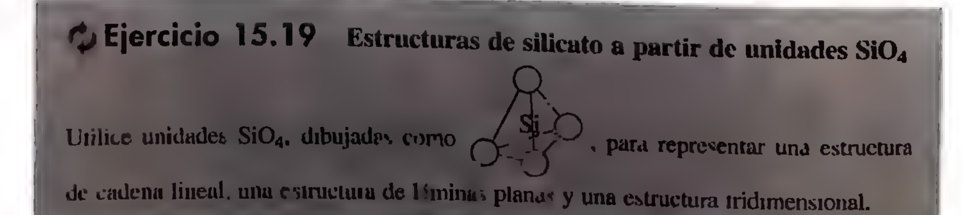
Figura 15.33 Capas de silicato en la caolinita, $Al_2(OH)_4Si_2O_5$, un aluminosilicato. Al igual que en la mica (Figura 15.32), cada silicio (gris) está rodeado tetraédricamente por átomos de oxígeno (negro) para crear anillos que consisten en seis átomos de O y seis de Si. Estos anillos se conectan en dos dimensiones para formar capas, dos de las cuales se muestran. Una capa de iones aluminio (no se muestran) se une a través de átomos de O a los anillos Si—O. Los iones hidróxido (no se muestran) actúan como puentes entre iones aluminio. La estructura es como un emparedado de muchas capas. Capas de silicato apiladas (rebanadas de pan) se mantienen unidas por iones aluminio e hidróxido (el relleno). Estas capas hacen que las arcillas sean resbalosas y moldeables, sobre todo cuando están húmedas. *(C.D. Winters)*

Figura 15.34 Moldeo de arcilla para formar un objeto. Después de secarse, las partículas vuelven a enlazarse. *(C.D. Winters)*

reemplazados por otros iones metálicos 3+, la arcilla adquiere color. Por ejemplo, una arcilla roja contiene iones Fe^{3+} en lugar de algunos iones Al^{3+}.

Resulta interesante que algunas arcillas se ingieren con fines medicinales. Varios medicamentos que se venden en Estados Unidos para aliviar las molestias estomacales contienen arcilla altamente purificada, que absorbe el exceso de ácido gástrico, así como las bacterias potencialmente dañinas y sus toxinas.

Los estudiantes de arte moldean arcilla húmeda y luego la dejan secar para que conserve su forma, generalmente en un horno para acelerar el proceso de secado. Las moléculas de agua pueden interactuar fuertemente con los átomos de oxígeno y con los iones metálicos cercanos a la superficie de las partículas de arcilla (Figura 15.34). Cuando esto sucede, las capas de silicato comienzan a deslizarse unas sobre otras y la arcilla puede moldearse. (Un exceso de agua puede desestabilizar la arcilla.) Una vez que se ha dado a la arcilla la forma deseada, se elimina el agua. Entonces se forman enlaces entre los átomos de oxígeno expuestos y los iones en las superficies de partículas adyacentes, con lo que la arcilla recupera su dureza original.



Ejercicio 15.19 Estructuras de silicato a partir de unidades SiO_4

Utilice unidades SiO_4, dibujadas como [diagrama], para representar una estructura de cadena lineal, una estructura de láminas planas y una estructura tridimensional.

15.11 CEMENTO, MATERIALES CERÁMICOS Y VIDRIO

El cemento, los materiales cerámicos y el vidrio son ejemplos de sólidos amorfos; es decir, sólidos carentes de estructuras cristalinas con celdas unitarias fáciles de definir. Todos son extremadamente importantes por sus útiles propiedades. Construimos cosas con estos tres tipos de sólidos que se crean a altas temperaturas, por lo que su fabricación a partir de materias primas consume mucha energía.

Cemento

El **cemento** consiste en partículas microscópicas que contienen compuestos de calcio, hierro, aluminio, silicio y oxígeno en diversas proporciones. El cemento reacciona en presencia de agua para formar partículas hidratadas con grandes áreas superficiales, las cuales posteriormente se recristalizan y reaccionan pegándose entre sí y con las superficies de tabiques, piedras u otros materiales de silicatos.

El cemento se hace tostando una mezcla pulverizada de carbonato de calcio (piedra caliza o creta), sílice (arena), mineral de aluminosilicato (caolín, arcilla o pizarra) y óxido de hierro a una temperatura de hasta 870 °C en un horno giratorio. Al pasar los materiales por el horno, pierden agua y dióxido de carbono y finalmente forman una escoria en la que los materiales se fusionan parcialmente. Se añade una pequeña cantidad de sulfato de calcio (yeso) y la escoria fríal se muele hasta obtenerse un polvo muy fino. Una composición representativa de un cemento se puede expresar como sigue: 60 a 67% de CaO, 17 a 25% de SiO_2, 3 a 8% del Al_2O_3, hasta 6% de Fe_2O_3 y pequeñas cantidades de óxido de magnesio, sulfato de magnesio y óxidos de potasio y de sodio. El cemento generalmente se mezcla con otras sustancias. El **mortero** es una mezcla de cemento, arena, agua y cal. El **concreto** u hormigón es una mezcla de cemento, arena y un agregado (piedra triturada o grava) en proporciones que varían según la aplicación y la resistencia requerida.

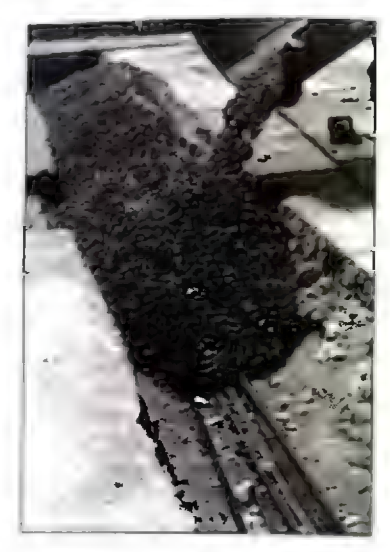


Figura 15.35 Vaciado de concreto (hormigón). Una vez que el concreto se ha moldeado y las superficies expuestas se han alisado, se deja que fragüe, proceso que se acelera con la humedad y en el cual se forman fuertes enlaces entre muchas de las diminutas partículas que originalmente estaban presentes en el concreto seco.

En el cemento, los óxidos no están aislados en moléculas o cristales iónicos. Más bien, toda la estructura nanoescalar es una compleja red de iones, cada uno de los cuales satisface sus necesidades electrostáticas con iones de carga opuesta. Ocurren muchas reacciones distintas durante el fraguado del cemento. Diversos constituyentes reaccionan con agua y con el dióxido de carbono del aire. La superficie de cada partícula de cemento tiene muchos sitios que atraen moléculas de agua, así que cuando se añade agua al sólido seco se obtiene una suspensión estable de las partículas. La reacción inicial del cemento con el agua es la hidrólisis de los silicatos de calcio, que forman un gel que se adhiere a sí mismo y a las demás partículas (arena, piedra triturada o grava). El gel tiene un área superficial muy grande y en última instancia es lo que determina la gran resistencia del concreto una vez que fragua. El proceso de fraguado también implica la formación de cristales pequeños, densamente interconectados, después de la solidificación inicial de la masa húmeda (Figura 15.35). Esta formación de cristales interconectados continúa durante largo tiempo después de la solidificación inicial, e incrementa la resistencia del cemento a la compresión. Por esta razón, el concreto recién vaciado se mantiene húmedo durante varios días.

La resistencia a la compresión se refiere a la dificultad para romper un sólido aplastándolo.

Cada año se fabrican en EU más de 800 millones de toneladas de cemento, casi todo el cual se destina a la preparación de concreto. El concreto, como muchos otros materiales que contienen enlaces Si—O, es muy poco compresible pero carece de resistencia a la tensión. Si se desea usar concreto en lugares donde estará sujeto a tensiones, como en un puente o un edificio, se le debe reforzar con acero.

La resistencia a la tensión se refiere a la dificultad para estirar un sólido.

Cerámica

Se ha elaborado cerámica desde mucho antes de los albores de la historia escrita. Muchas obras de arte con gran importancia histórica están hechas de materiales cerámicos. La cerámica abarca una clase extremadamente grande y diversa de sustancias que gene-

ralmente se elabora con arcilla u otras tierras naturales a temperatura ambiente y luego se endurece permanentemente con calor en un proceso de cocción que fusiona las partículas. La *cerámica de silicatos* incluye objetos hechos con arcillas (aluminosilicatos), como alfarería, tabiques y vajillas. Las técnicas desarrolladas con la arcilla natural se han aplicado a una amplia gama de otros materiales inorgánicos en años recientes.

La arcilla para loza, o caolín, es primordialmente caolinita que casi no tiene hierro, el cual imparte un color rojo a la arcilla. Por ello, es casi incolora y muy valiosa para fabricar vajillas finas. Las primeras piezas de alfarería oriental fina, que recibieron el nombre de porcelana, llegaron a Europa en la Edad Media: los alfareros europeos envidiaron y admiraron el producto, obviamente de calidad superior, y trataron de descubrir cómo se hacía. Las arcillas mezcladas con agua forman una pasta moldeable que consiste en diminutas láminas de silicato que se pueden deslizar fácilmente unas sobre otras (recuerde la acción lubricante del grafito, que es similar). Cuando esta pasta se mezcla hasta tener la consistencia correcta, se le puede dar casi cualquier forma. Luego se calienta, se elimina el agua, y se forman nuevos enlaces Si—O—Si que hacen que la masa se vuelva permanentemente rígida. Si se añaden sílice (SiO_2) y feldespato en las proporciones correctas, la mezcla no se agrieta después del calentamiento. (Las grietas se deben al encogimiento que ocurre cuando se forman los nuevos enlaces entre las láminas de silicato.)

La *cerámica de óxidos* se produce a partir de óxidos metálicos como alúmina (Al_2O_3) y magnesia (MgO) calentando los sólidos en polvo a presión. Esto hace que las partículas se unan entre sí y formen un sólido rígido. En virtud de su elevada resistividad eléctrica, la alúmina se emplea en los aislantes de las bujías. La alúmina de alta densidad tiene una resistencia mecánica elevada, y también se emplea en blindajes y en herramientas de corte de alta velocidad para maquinar metales. La magnesia es un aislante con punto de fusión alto (2800 °C), por lo que a menudo se utiliza como aislamiento en calefactores y estufas eléctricas.

Una tercera clase de materiales cerámicos incluye las *cerámicas no de óxidos* como el nitruro de silicio (Si_3N_4), el carburo de silicio (SiC) y el nitruro de boro (BN). Cuando los sólidos pulverizados se calientan a presión, todos estos compuestos forman materiales cerámicos que son duros y resistentes, pero quebradizos. El nitruro de boro tiene el mismo número promedio de electrones por átomo que el carbono elemental y existe en la estructura de grafito o en la estructura de diamante, que es tan dura como el diamante y más resistente a la oxidación. Una aplicación de estas propiedades es la fabricación de tazas y tubos de nitruro de boro para contener metales fundidos sometidos a evaporación.

¿Algún investigador descubrirá una forma "buquibola" del BN?

El carburo de silicio tiene el nombre comercial de Carborundum, y puede considerarse como diamante en el que la mitad de los átomos de C han sido sustituidos por átomos de Si. El SiC se utiliza ampliamente como abrasivo (← *pág. 189*), y está recibiendo más atención últimamente como material cerámico, sobre todo para motores de alta temperatura.

El mercado de 10,000 millones de dólares anuales para cerámicas avanzadas, la necesidad industrial de nuevos materiales y la aceleración en la investigación básica están causando una explosión de nuevos materiales cerámicos. Éstos incluyen nuevas formas de las cerámicas antes descritas, así como *cerámicas compuestas*, mezclas de materiales cerámicos con fibras, a veces formadas por diversos polímeros, que mejoran las propiedades de resistencia mecánica. El único problema que limita severamente el uso de las cerámicas es que son quebradizas. Estos materiales casi no se deforman antes de fallar catastróficamente, y el fallo se debe a un punto débil en los enlaces dentro de la matriz de cerámica. Sin embargo, tales puntos débiles no son consistentes de una muestra a otra, por lo que el fallo no es muy predecible. Puesto que el fallo por esfuerzo de las cerámicas compuestas se debe a irregularidades moleculares causadas por impurezas o un desorden en el acomodo de los átomos, se está investigando el uso de materias primas más puras y un mayor control de los pasos del procesamiento. Las fibras que se añaden a las cerámicas las hacen menos susceptibles a fracturas repentinas.

Vidrios

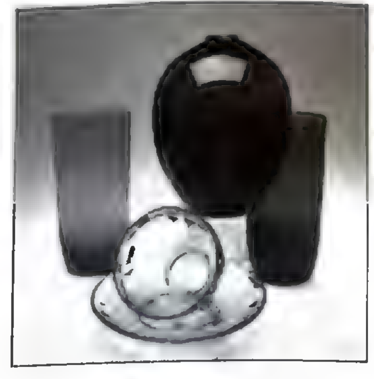
Los vidrios, que son sólidos amorfos, ocurren en forma natural o pueden prepararse sintéticamente. La fabricación de vidrio se remonta por lo menos al año 5000 A.C., cuando los marineros fenicios usaban bloques de carbonato de sodio, Na_2CO_3, y arena, SiO_2, para aislar las fogatas de las planchas de madera de sus naves. El carbonato metálico y la arena se fundían al calor del fuego y formaban un material parecido a la *obsidiana*, un material vítreo natural apreciado desde la Antigüedad.

Uno de los vidrios más comunes en la actualidad es el vidrio de sosa y cal, que es transparente e incoloro si la pureza de los ingredientes se controla cuidadosamente. Si hay demasiado óxido de hierro presente, por ejemplo, el vidrio tiene un color verde. Desde luego, el color podría ser una propiedad deseable. La adición de ciertos óxidos metálicos a los ingredientes básicos de un vidrio puede producir muchos colores hermosos (véase la Tabla 15.7).

Los principales óxidos que forman vidrios son SiO_2, B_2O_3, GeO_2 y P_4O_{10}, todos los cuales contienen elementos cercanos entre sí en la tabla periódica. Varios otros óxidos metálicos, como Al_2O_3 y Na_2O, también son importantes en la fabricación de vidrios comerciales. El vidrio más simple probablemente es la sílice amorfa, SiO_2 (conocida como *sílice vítrea*), que consiste en tetraedros de SiO_4 que comparten sus esquinas y se eslabonan en una red tridimensional que carece de simetría u orden extenso (Figura 15.36). La sílice vítrea se puede preparar al fundir y enfriar rápidamente cuarzo o cristobalita.

Si se añade otro óxido al SiO_2, el punto de fusión de la mezcla baja mucho (de 1800 °C para el cuarzo a unos 800 °C si se añade un 25% por moles de Na_2O). La mezcla fundida resultante se enfría para formar un vidrio que es ligeramente soluble en agua y es definitivamente soluble en soluciones fuertemente básicas; además, es propenso a revertirse a un sólido cristalino. Si se agregan otros óxidos metálicos como CaO, MgO o Al_2O_3, la mezcla sigue teniendo un punto de fusión bajo, pero se vuelve resistente al ataque químico. El vidrio común empleado en ventanas, botellas y lámparas contiene estos óxidos metálicos además de SiO_2.

Es importante *templar* debidamente el vidrio durante el proceso de fabricación. Templar significa enfriar el vidrio lentamente mientras pasa de un estado líquido viscoso a un sólido a temperatura ambiente. Si el vidrio se enfría con demasiada rapidez, las fuerzas de enlace son irregulares porque aparecen pequeñas regiones de cristalinidad. Un vidrio mal templado puede agrietarse o hacerse añicos cuando se le somete a choques mecánicos o cambios repentinos de temperatura. El vidrio de alta calidad, como el que se usa en óptica, debe templarse con mucho cuidado. El espe-



Vidrio colorido. La adición de pequeñas cantidades de óxidos metálicos al vidrio transparente crea diversos colores. *(C.D. Winters)*

El "vidrio de plomo", como su nombre lo indica, contiene plomo como PbO y es muy apreciado por su solidez, propiedades acústicas y alto índice de refracción. Reglamentos recientes respecto a contaminantes tóxicos del agua en California (Propuesta 65) han hecho que los fabricantes de vidrio de plomo retiren algunos de sus productos del mercado.

El porcentaje por moles es sólo otra forma de expresar concentración. Si mezclamos 0.75 mol de SiO_2 y 0.25 mol de Na_2O, habrá 1.00 mol de materia presente. El porcentaje por moles del SiO_2 es del 75%, y el porcentaje por moles de Na_2O es del 25%.

TABLA 15.7 Sustancias empleadas para colorear vidrio

Sustancia	Color
Óxido de cobre(I)	Rojo, verde, azul
Óxido de estaño(IV)	Opaco
Fluoruro de calcio	Blanco lechoso
Óxido de manganeso(IV)	Violeta
Óxido de cobalto(II)	Azul
Oro finamente dividido	Rojo, púrpura, azul
Compuestos de uranios	Amarillo, verde
Compuestos de hierro(II)	Verde
Compuestos de hierro(III)	Amarillo

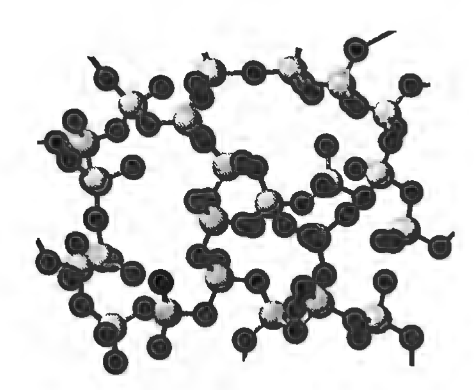


Figura 15.36 Sílice vítrea. La disposición de las unidades SiO_4 no muestra ningún patrón repetitivo.

Vajilla hecha con Pyroceram, una forma térmicamente más estable de cerámica de silicatos. *(C.D. Winters)*

jo de 200 pulg para el telescopio del monte Palomar en California se templó de 500 °C a 300 °C durante un periodo de ¡nueve meses!

Se ha comercializado un tipo de *cerámica vítrea* con propiedades extraordinarias y muy valiosas. El vidrio ordinario se quiebra porque, una vez que se inicia una grieta, no hay nada que impida que éste se extienda. También se descubrió que si el vidrio se trata calentándolo hasta que se forman muchos cristales diminutos en toda la extensión de la muestra, el material resultante, ya enfriado, es mucho más resistente a las fracturas que el vidrio normal. En términos moleculares, la aleatoriedad de la estructura vítrea ha sido sustituida parcialmente por el orden de un silicato cristalino. El proceso se debe controlar cuidadosamente para obtener las propiedades deseadas. Los materiales así producidos generalmente son opacos y se usan para utensilios de cocina, como en los productos comercializados bajo el nombre de Pyroceram. El proceso de fabricación inicial es similar al de otros objetos de vidrio, pero una vez que se ha dado su forma final a los materiales, se les trata térmicamente para desarrollar sus propiedades especiales.

15.12 SUPERCONDUCTORES

Una propiedad interesante de los metales es que su conductividad eléctrica *disminuye* al aumentar la temperatura. En la figura 15.37b una varilla de metal en la flama de un mechero muestra una mayor resistencia (menor conductividad) que el mismo metal a temperatura ambiente (Figura 15.37a). Podemos entender que la conductividad baje a altas temperaturas si pensamos en los electrones de valencia de la red de iones metálicos como ondas. A medida que una onda electrónica se desplaza por el cristal metálico bajo la influencia de un voltaje eléctrico, encuentra posiciones de la red en las que los iones metálicos están lo bastante juntos como para dispersarla. Esta dispersión es análoga a la de los rayos X causada por los átomos de los cristales (véase la Sección 15.6). La onda electrónica dispersada toma una nueva dirección, sólo para ser dispersada otra vez al encontrar otra posición de red ocupada. Todas estas dispersiones *bajan* la conductividad del metal. A temperaturas más altas los iones metálicos vibran más, y las distancias entre las posiciones de red cambian más respecto a sus valores promedio. Esto causa una mayor dispersión de las ondas electró-

(a)

(b)

Figura 15.37 Resistencia, temperatura y conductividad eléctrica. (a) Un trozo de metal a temperatura ambiente tiene poca resistencia (alta conductividad eléctrica). (b) Si el trozo de metal se calienta, su resistencia aumenta, lo que indica una menor conductividad. *(C.D. Winters)*

nicas que viajan por el cristal, porque aumenta la probabilidad de que haya espaciados desfavorables en la red. La consecuencia es una menor conductividad eléctrica.

Con este concepto de la conductividad eléctrica, cabría esperar que la conductividad de un cristal metálico en el cero absoluto (0 K) sea muy grande. De hecho, la conductividad de un cristal metálico puro se acerca al infinito a medida que su temperatura se acerca al cero absoluto. Sin embargo, en muchos metales ocurre algo más interesante. A una temperatura crítica que es baja pero finita, la conductividad aumenta abruptamente hasta el infinito, lo que implica que la resistencia cae a cero. El metal se convierte en un **superconductor** de la electricidad. Un superconductor no ofrece resistencia al paso de la corriente eléctrica. No ha surgido una teoría clara que explique la superconductividad, pero parece que la dispersión de las ondas electrónicas por los átomos en vibración es sustituida por alguna acción cooperativa que permite a los electrones desplazarse por el cristal sin oposición.

El físico holondés Komerlingh Onnes descubrió la superconductividad en 1911, y recibió el premio Nobel por sus trabajos.

Recuerde (Sección 8.2) que los electrones tienen propiedades tanto de ondas como de partículas.

Si un material pudiera hacerse superconductor a una temperatura suficientemente alta, podría ser útil para la transmisión de energía eléctrica, en motores de alta eficiencia, y en las computadoras y otros dispositivos. En la tabla 15.8 se enumeran algunos metales que tienen temperaturas de transición a la superconducción. Si bien es posible fabricar algunos dispositivos útiles con estos metales, la baja temperatura a la que se vuelven superconductores hacen que no sean prácticos en la mayor parte de las aplicaciones. Poco después de descubrirse la superconductividad de los metales, se prepararon aleaciones que tienen temperaturas de transición más altas. Las aleaciones de niobio eran las mejores, pero todavía requerían enfriamiento a menos de 23 K (−250 °C) para exhibir superconductividad. El mantenimiento de temperaturas tan bajas requería helio líquido, que cuesta 4 dólares el litro, nada barato.

Todo esto cambió abruptamente en enero de 1986, cuando K. Alex Müller y J. Georg Bednorz, científicos de la IBM en Suiza, descubrieron que un óxido de bario-lantano-cobre se volvía superconductor a 35 K. Este tipo de óxido metálico mixto es una cerámica con la misma estructura que el mineral perovskita ($CaTiO_3$), por lo que cabría esperar que tuviera propiedades aislantes. El anuncio de las propiedades superconductoras de $LaBa_2Cu_3O_x$ sacudió el mundo científico y dio pie a un frenesí de actividad para preparar compuestos afines con la esperanza de encontrar temperaturas de transición aún más altas. ¡En menos de cuatro meses se anunció un material que se volvía superconductor a 90 K, $YBa_2Cu_3O_x$! Esto era un avance importante porque 90 K excede el punto de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). A menos de $0.06 el litro, el nitrógeno líquido es un refrigerante mucho más económico que el helio líquido.

Müller y Bednorz recibieron el premio Nobel de Física en 1987 por su descubrimiento de las propiedades superconductoras del $LaBa_2Cu_3O_x$.

¿Por qué tanto escándalo respecto al potencial de la superconductividad? Los materiales superconductores permitirán construir electroimanes más potentes, como los que se usan en los aceleradores de partículas nucleares y en la obtención de imágenes por resonancia magnética (MRI) para diagnóstico médico. Los electroimanes permitirán mantener energías más altas durante periodos más largos (y a un costo más bajo) en el caso de los aceleradores de partículas, y producirán mejores imágenes de las áreas problema del cuerpo de un paciente. La barrera principal para una aplicación más amplia es el costo de enfriar los imanes empleados en estos dispositivos. Muchos científicos dicen que este descubrimiento es más importante que el del transistor por su posible efecto sobre la tecnología eléctrica y electrónica. Por ejemplo, el uso de materiales semiconductores para la transmisión de potencia eléctrica podría ahorrar hasta el 30% de la energía que actualmente se pierde a causa de la resistencia de los cables. Los superchips para computadoras podrían ser hasta 1000 veces más rápidos que los chips de silicio existentes. Los electroimanes podrían ser más potentes y pequeños, un paso hacia la construcción de un reactor de fusión nuclear práctico. Dado que un superconductor repele materiales magnéticos, es concebible que los automóviles y trenes puedan levitarse sobre una pista y moverse sin más fricción que la resistencia del aire para frenarlos.

TABLA 15.8 Temperaturas de transición a superconducción de algunos metales*

Metal	Temperatura de transición a superconducción (K)
Aluminio	1.183
Galio	1.087
Lantano	4.8
Plomo	7.23
Niobio	9.17

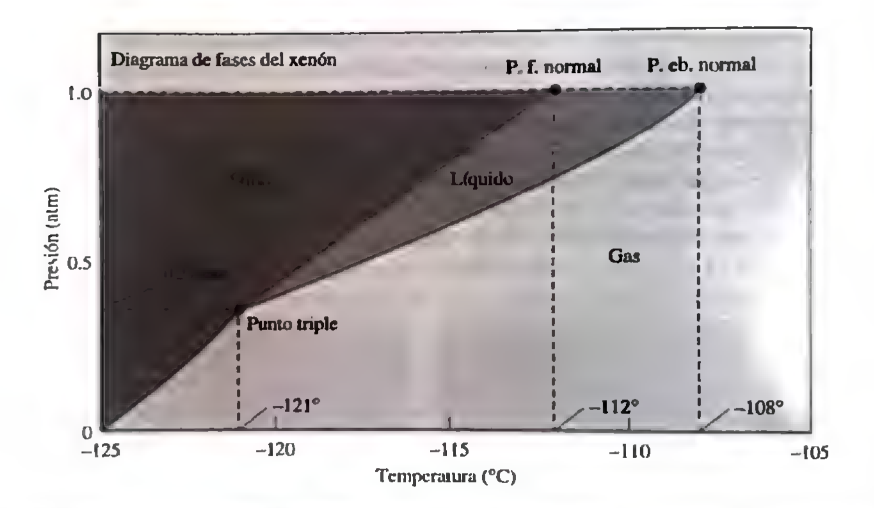
*No todos los metales tienen propiedades superconductoras. Los que pueden convertirse en superconductores a presión atmosférica son Al, Ti, V, Zn, Ga, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Cd, In, Sn, La, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Hg, Tl, Pb, Th, Pa y U.

Aunque el descubrimiento de la superconductividad es importante, traducir las investigaciones en aplicaciones prácticas como las que hemos descrito tomará tiempo. Después de todo, estos superconductores tienen muchas de las propiedades que cabe esperar de las cerámicas: són frágiles y quebradizos. La tecnología apenas comienza a desarrollarse, pero últimamente se han logrado algunos avances en la producción de cintas y filamentos con materiales semiconductores. Además, la temperatura de transición a la superconducción máxima ha subido a 125 K, muy por arriba del punto de ebullición del nitrógeno líquido.

Problema sinóptico

Considere el diagrama de fases del xenón que se muestra a continuación. Conteste lo siguiente.

(a) ¿En qué fase se encuentra el xenón a temperatura ambiente y 1 atm de presión?
(b) Si la presión sobre una muestra de xenón es de 0.75 atm y la temperatura es de −114 °C, ¿en qué fase existe el xenón?
(c) Si la presión de vapor de una muestra de xenón líquido es de 375 mm Hg, ¿qué temperatura tiene la fase líquida?
(d) ¿Qué presión de vapor tiene el xenón sólido a −122 °C?
(e) ¿Cuál fase es más densa, la sólida o la líquida? Explique.
(f) La temperatura y presión críticas del xenón son 16.6 °C y 58 atm, respectivamente. Modifique el diagrama de fases del xenón de modo que refleje estos datos.



Para concluir

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- explicar las propiedades de tensión superficial, presión de vapor y punto de ebullición de los líquidos, así como los procesos de vaporización y condensación, sublimación y depositación, y describir cómo las fuerzas intermoleculares afectan estas propiedades y procesos (Secciones 15.1 y 15.2).
- calcular la energía asociada a la vaporización y a la fusión (Secciones 15.1 y 15.2).
- describir los cambios de fase que ocurren entre sólidos, líquidos y gases (Sección 15.3).

- utilizar diagramas de fase para predecir qué sucede cuando se modifica la temperatura de una muestra de materia y la presión a la que está sometida (Sección 15.3).
- entender las propiedades críticas (Sección 15.3)
- explicar las extraordinarias propiedades del agua (Sección 15.4)
- realizar cálculos con base en el conocimiento de las celdas unitarias simples y las dimensiones de los átomos y iones que ocupan posiciones en esas celdas unitarias (Sección 15.5)
- explicar los enlaces metálicos y cómo originan las propiedades de los metales y los semiconductores (Sección 15.8).
- explicar los enlaces de los sólidos de red y cómo dan pie a sus propiedades (Sección 15.10)
- explicar cómo la falta de una estructura regular en los sólidos amorfos afecta sus propiedades (Sección 15.11)
- describir el fenómeno de la superconductividad (Sección 15.12)

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

aislantes *(15.8)*
banda de energía *(15.8)*
banda de valencia *(15.8)*
celda solar *(15.9)*
celda unitaria *(15.6)*
celdas unitarias cúbicas *(15.6)*
cemento *(15.11)*
concreto *(15.11)*
condensación *(15.1)*
cristalización *(15.3)*
cristalografía de rayos X *(15.7)*
depositación *(15.3)*
diagramas de fases *(15.3)*
dopaje *(15.9)*
ebullición *(15.2)*
empaquetamiento más cerrado *(15.6)*
empaquetamiento más cerrado cúbico *(15.6)*
enlace metálico *(15.8)*
evaporación *(15.1)*
fluido supercrítico *(15.3)*
mortero *(15.11)*
presión crítica (P_c) *(15.3)*
presión de vapor *(15.2)*
presión de vapor de equilibrio *(15.2)*
punto de ebullición *(15.2)*
punto de ebullición normal *(15.2)*
punto triple *(15.3)*
refinación por zonas *(15.9)*
semiconductores *(15.8)*
sólidos amorfos *(15.5)*
sólidos cristalinos *(15.5)*
sólidos de red *(15.10)*
superconductor *(15.12)*
temperatura crítica (T_c) *(15.3)*
tensión superficial *(15.1)*
vaporización *(15.1)*
volatilidad *(15.2)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-15.A. En la sección 15.1 se dijo que la entalpía de vaporización del agua "depende un poco de la temperatura". A 100 °C su valor es de 40.7 kJ/mol, pero a 25 °C es de 44.0 kJ/mol, una diferencia de 3.3 kJ/mol. Enumere tres cambios de entalpías cuya suma sea igual a esta diferencia. Recuerde, la suma de los cambios de un proceso cíclico debe ser cero porque el sistema vuelve a su estado inicial.

PC-15.B. ¿Por qué razones diría usted que dos sustancias enumeradas en la tabla 15.2 son mejores refrigerantes para usarse en refrigeradores caseros, que las demás sustancias de la tabla?

PC-15.C. En la sección 15.3 no se da una tabla de entalpías de sublimación, pero se cita la entalpía de sublimación del hielo a 0 °C como 51 kJ/mol. ¿Cómo se obtuvo este valor? Las tablas 15.2 y 15.3 dan las entalpías de vaporización y de fusión, respectivamente, para varias sustancias. Determine ΔH_{sub} para el hielo a partir de los datos de esas tablas. Utilizando el mismo método, estime las entalpías de sublimación de HBr y HI en sus puntos de fusión.

Preguntas de repaso

1. Cite tres propiedades de los sólidos que sean diferentes de las de los líquidos. Explique las diferencias para cada una.
2. Enumere los conceptos de la teoría cinético-molecular que se aplican a los líquidos.
3. ¿Qué causa la tensión superficial en los líquidos? Mencione una sustancia que tenga una tensión superficial muy alta. ¿Qué tipos de fuerzas intermoleculares explican ese valor tan alto?
4. Explique cómo podría medirse la presión de vapor de equilibrio de un líquido.
5. Defina punto de ebullición y punto de ebullición normal.
6. ¿Qué es el calor de cristalización de una sustancia y qué relación tiene con el punto de fusión de esa sustancia?
7. ¿Qué es sublimación?
8. ¿Qué es la celda unitaria de un cristal?
9. Suponiendo que la misma sustancia puede formar cristales con sus átomos o iones en empaquetamiento cúbico simple o en empaquetamiento más cerrado hexagonal, ¿cuál forma tendría mayor densidad?
10. ¿Cómo varía la conductividad con la temperatura en (a) un conductor, (b) un no conductor, (c) un semiconductor y (d) un superconductor? En su respuesta, describa qué sucede al pasar de temperaturas altas a bajas.

El estado líquido

11. Prediga qué compuesto de la tabla 15.1 tiene una tensión superficial más similar a la de los siguientes líquidos: (a) etilenglicol [$CH_2(OH)—CH_2(OH)$], (b) hexano (C_6H_{14}), (c) galio metálico a 40 °C.
12. La tensión superficial de un líquido baja al aumentar la temperatura. Explique ese fenómeno utilizando el concepto de atracciones intermoleculares.
13. Explique los procesos de condensación y vaporización en la escala molecular.
14. ¿Cómo convertiría una muestra de líquido en vapor sin cambiar la temperatura?
15. ¿Qué es el calor de vaporización de un líquido? ¿Qué relación tiene con el calor de condensación de ese líquido? Explique por qué el proceso de vaporización es endotérmico, utilizando el concepto de atracciones intermoleculares.
16. Después de hacer ejercicio hasta sudar en un cálido día de verano, a menudo sentimos frío al parar. ¿Cómo puede explicar este fenómeno en el nivel molecular?
17. Las sustancias Ne, HF, H_2O, NH_3 y CH_4 tienen todas el mismo número de electrones. En un experimento mental, usted puede formar HF a partir de Ne sacando un solo protón del núcleo y haciendo que los electrones sigan el nuevo acomodo de los núcleos para formar un enlace químico. Puede hacer lo mismo con todos los demás compuestos. (Desde luego, ninguno de estos experimentos mentales se puede efectuar realmente a causa de la enorme energía necesaria para sacar protones de los núcleos.) Para todas estas sustancias, trace una curva de (a) el punto de ebullición en kelvins contra el número de átomos de hidrógeno y (b) el calor molar de vaporización contra el número de átomos de hidrógeno. Explique cualquier tendencia que vea en términos de fuerzas intermoleculares.
18. ¿Cuánto calor se requiere para vaporizar 1.0 tonelada métrica de amoniaco? (1 tonelada métrica = 10^3 kg.) ΔH_{vap} = 25.1 kJ/mol para el amoniaco.
19. El clorofluorocarbono CCl_3F tiene un calor de vaporización de 24.8 kJ/mol. ¿Cuánto calor se requiere para vaporizar 1.00 kg del compuesto?
20. El calor molar de vaporización del metanol es de 38.0 kJ/mol a 25 °C. ¿Cuánto calor se requiere para convertir 250. mL del alcohol líquido en vapor? La densidad del CH_3OH es de 0.787 g/mL a 25 °C.
21. Algunas estufas para acampar contienen butano líquido (C_4H_{10}). Sólo funcionan cuando la temperatura exterior es lo bastante alta como para que el butano tenga una presión de vapor razonable (por lo que no son muy buenas para acampar cuando la temperatura baja de 0 °C). Suponga que el calor de vaporización del butano es de 24.3 kJ/mol. Si el tanque de combustible de la estufa contiene 190. g de C_4H_{10} líquido, ¿cuánto calor se requerirá para vaporizar todo el butano?
22. El mercurio es un metal muy tóxico. Aunque es líquido a temperatura ambiente, tiene una presión de vapor elevada y un bajo calor de vaporización (294 J/g). ¿Qué cantidad de calor se requiere para vaporizar 0.500 mL de mercurio a 357 °C, su punto de ebullición normal? (La densidad del Hg(ℓ) es de 13.6 g/mL.) Compare este calor con la cantidad necesaria para vaporizar 0.500 mL de agua. Busque el calor molar de vaporización del agua en la tabla 15.2.
23. Explique la observación de que 1 propanol ($CH_3CH_2CH_2OH$) tiene un punto de ebullición de 97.2 °C, mientras que un compuesto con la misma fórmula empírica, el etil metil éter ($CH_3CH_2OCH_3$) hierve a 7.4 °C.
24. Explique brevemente las variaciones en los siguientes puntos de ebullición. No olvide mencionar los tipos de fuerzas intermoleculares que intervienen.

Compuesto	Punto de ebullición (°C)
NH_3	−33.4
PH_3	−87.5
AsH_3	−62.4
SbH_3	−18.4

Equilibrio líquido-vapor: presión de vapor

25. Dé una explicación en el nivel molecular de por qué la presión de vapor de un líquido aumenta con la temperatura.
26. El metanol (CH_3OH) tiene un punto de ebullición normal de 64.7 °C y una presión de vapor de 100 mm Hg a 21.2 °C. Otro compuesto de los mismos elementos, el formaldehído ($H_2C{=}O$), tiene un punto de ebullición normal de −19.5 °C y una presión de vapor de 100 mm Hg a −57.3 °C. Explique por qué estos compuestos tienen puntos de ebullición diferentes y requieren diferentes temperaturas para alcanzar la misma presión de vapor.
27. La presión barométrica más baja registrada al nivel del mar fue de 25.90 pulgadas de mercurio, registrada durante un tifón en el Pacífico Sur. Suponga que estuvo en este tifón y, para calmar sus nervios, hirvió agua para preparar té. ¿A qué

temperatura habría hervido el agua? Recuerde que 1 atm = 760 mm (29.92 pulgadas) de Hg, y use la figura 15.3.

28. La montaña más alta del hemisferio occidental es el monte Aconcagua, en los Andes centrales de Argentina (22,834 pies). Si la presión atmosférica disminuye a razón de 3.5 milibares cada 100 pies, estime la presión atmosférica en la cima del monte Aconcagua, y luego estime con ayuda de la figura 15.3 la temperatura a la que el agua herviría en ese punto.

Cambios de fase: sólidos, líquidos y gases

29. ¿Qué le dice de un sólido el hecho de que tenga un calor de fusión bajo (sus enlaces o tipo)?

30. ¿Que le dice de un sólido el hecho de que tenga un punto de fusión y un calor de fusión altos?

31. ¿Cuál esperaría que tuviera un calor de fusión más alto, N_2 o I_2? Explique su decisión.

32. El calor de fusión del H_2O es unas 2.5 veces mayor que el del H_2S. ¿Qué le dice esto acerca de la intensidad relativa de las fuerzas que mantienen a las moléculas unidas en sus sólidos respectivos? Explique.

33. El benceno es un líquido orgánico que se congela a 5.5 °C formando hermosos cristales plumosos. ¿Cuánto calor se desprende cuando 15.5 g de benceno se congelan a 5.5 °C? El calor de fusión del benceno es de 127 J/g. Si la muestra de 15.5 g se vuelve a fundir, también a 5.5 °C, ¿qué cantidad de calor se requerirá para convertirla en líquido?

34. ¿Qué cantidad total de calor se requiere para convertir 0.50 mol de hielo a −5 °C en 0.50 mol de vapor a 100 °C?

35. Los iones de NaF y MgO tienen el mismo número de electrones y las distancias internucleares son aproximadamente iguales (235 pm y 212 pm). ¿Por qué entonces son tan diferentes sus puntos de fusión (992 °C y 2642 °C, respectivamente)?

36. Para el par de compuestos LiF y CsI, diga cuál espera que tenga el punto de fusión más alto y explique brevemente.

37. ¿Cuál de estas sustancias tiene el punto de fusión más alto? ¿Y el punto de fusión más bajo? Explique brevemente su decisión.
(a) LiBr (c) CO
(b) CaO (d) CH_3OH

38. ¿Cuál de estas sustancias tiene el punto de fusión más alto? ¿Y el punto de fusión más bajo? Explique brevemente su decisión.
(a) SiC (c) Rb
(b) I_2 (d) $CH_3CH_2CH_2CH_3$

39. ¿Por qué llamamos al CO_2 sólido "hielo seco"?

40. Durante las tormentas pueden caer trozos de granizo muy grandes. (¡Algunos tienen el tamaño de pelotas de golf!) Para conservar algunos de estos granizos sugerimos colocarlos en el congelador de nuestro refrigerador sin escarcha. Nuestro amigo, que estudia química, nos dice que usemos un modelo más viejo que sí forme escarcha. ¿Por qué?

41. De memoria, dibuje el diagrama de fases del agua. Rotule todas las regiones según el estado físico del agua. Dibuje trayectorias horizontales (a presión constante) o bien verticales (a temperatura constante) (o sea, líneas con flechas que indiquen una dirección) para los siguientes cambios de estado:
(a) Sublimación (d) Vaporización
(b) Condensación a líquido (e) Cristalización
(c) Fusión

Utilizando este diagrama, explique cómo las hojas de los patines para hielo se lubrican con una película de agua líquida al patinar.

42. En el punto crítico del dióxido de carbono, la sustancia dista mucho de ser un gas ideal. Demuestre esto calculando la densidad de un gas ideal en g/cm^3 en las condiciones del punto crítico y comparándola con el valor experimental, que se obtiene del hecho de que un mol de CO_2 en su punto crítico ocupa 94 cm^3.

Tipos de sólidos

43. Clasifique cada uno de los siguientes sólidos como iónico, metálico, molecular, de red o amorfo.
(a) KF (b) I_2 (c) SiO_2 (d) Polipropileno

44. Clasifique cada uno de los siguientes sólidos como iónico, metálico, molecular, de red o amorfo.
(a) Decaóxido de tetrafósforo (d) Fosfato de amonio
(b) Grafito
(c) Latón

45. Con base en la descripción que se da, clasifique cada uno de los siguientes sólidos como molecular, metálico, iónico, de red o amorfo, y explique su razonamiento.
(a) Un sólido amarillo quebradizo que funde a 113 °C; ni el sólido ni el líquido conducen la electricidad.
(b) Un sólido plateado blando que funde a 40 °C; tanto el sólido como el líquido conducen la electricidad.
(c) Un sólido cristalino incoloro duro que funde a 1713 °C; ni el sólido ni el líquido conducen la electricidad.
(d) Un sólido blando y resbaloso que funde a 63 °C; ni el sólido ni el líquido conducen la electricidad.

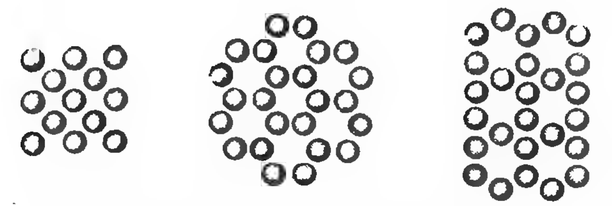
46. Con base en la descripción que se da, clasifique cada uno de los siguientes sólidos como molecular, metálico, iónico, de red o amorfo, y explique su razonamiento.
(a) Un sólido blando y resbaloso que no tiene punto de fusión definido y se descompone a temperaturas de más de 250 °C; el sólido no conduce la electricidad.
(b) Cristales color violeta que se funden a 114 °C y cuyo vapor irrita la nariz; ni el sólido ni el líquido conducen la electricidad.
(c) Cristales incoloros duros que funden a 2800 °C; el líquido conduce la electricidad, pero el sólido no.
(d) Sólido duro que funde a 3410 °C; tanto el sólido como el líquido conducen la electricidad.

47. Describa cómo se comportaría cada una de las siguientes sustancias si se le deformara de un martillazo. Explique el comportamiento.
(a) Un metal como el oro
(b) Un no metal como el azufre
(c) Un compuesto iónico como NaCl

48. ¿Qué tipo de sólido exhibe cada conjunto de propiedades?
(a) Funde por debajo de 100 °C y es insoluble en agua.
(b) Conduce la electricidad sólo después de fundirse.
(c) Es insoluble en agua y conduce la electricidad.
(d) No es cristalino y funde dentro de un intervalo de temperatura amplio.

Sólidos cristalinos

49. Cada uno de los diagramas que siguen representa una formación de átomos iguales que se extendería indefinidamente en dos dimensiones. Dibuje una celda unitaria bidimensional para cada formación. ¿Cuántos átomos hay en cada celda unitaria?



50. Nombre y dibuje las tres celdas unitarias cúbicas. Describa sus similitudes y diferencias.
51. Explique la relación entre el volumen de una celda unitaria cúbica simple y el radio de los átomos de la celda.
52. El xenón sólido forma cristales con una celda unitaria centrada en las caras cuya arista mide 0.620 nm. Calcule el radio atómico del xenón.
53. El oro (radio atómico = 144 pm) cristaliza en una celda unitaria centrada en las caras. ¿Cuánto mide una arista de la celda?
54. Considere la celda unitaria de CsCl que se muestra en la figura 15.16. ¿Cuántos iones Cs^+ hay en cada celda unitaria? ¿Cuántos iones Cl^-?
55. Según la estructura de NaCl que se muestra en la figura 15.17, ¿cuántas celdas unitarias comparten cada uno de los iones Na^+ que están en la cara frontal de la celda unitaria? ¿Cuántas celdas unitarias comparten cada uno de los iones Cl^- de esa cara?
56. Los radios iónicos de Cs^+ y Cl^- son de 0.169 y 0.181 nm, respectivamente. ¿Qué longitud tiene la diagonal del cuerpo de la celda unitaria de CsCl? ¿Cuánto mide la arista de esta celda unitaria? (Véase la figura 15.16.)
57. El cloruro de talio, TlCl, cristaliza en una red cúbica simple o bien en una red cúbica centrada en las caras de iones Cl^- con iones Tl^+ en los huecos. Si la densidad del sólido es de 7.00 g/cm^3 y la arista de la celda unitaria mide 3.85×10^{-8} cm, ¿qué geometría tiene la celda unitaria?
58. ¿El $CaCl_2$ podría tener la estructura del NaCl? Explique brevemente su respuesta.
59. Se forma una celda unitaria cúbica simple de modo que los átomos o iones esféricos apenas se toquen a lo largo de las aristas. Demuestre matemáticamente que el porcentaje de espacio vacío dentro de la celda unitaria es del 52.4%. (Recuerde que el volumen de una esfera es $4/3\pi r^3$, donde r es el radio de la esfera.)
60. El litio metálico tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo, y su celda unitaria mide 351 pm por lado. El yoduro de litio tiene la misma estructura de red cristalina que el cloruro de sodio. La celda unitaria cúbica mide 600 pm por lado.
(a) Suponga que los átomos del metal en el litio se tocan a lo largo de la diagonal del cuerpo de la celda unitaria cúbica y estime el radio de un átomo de litio.
(b) Suponga que en el yoduro de litio los iones I^- se tocan a lo largo de la diagonal de la cara de la celda unitaria cúbica, y que los iones Li^+ e I^- se tocan a lo largo de la arista del cubo; calcule el radio de un ion I^- y un ion Li^+.
(c) Compare sus resultados de las partes (a) y (b) para los radios del átomo de litio y del ion litio. ¿Son razonables? Si no, ¿cómo podría explicar el resultado inesperado? ¿Podría ser erróneo alguno de los supuestos que hicimos?

Exploración de sólidos: cristalografía de rayos X

61. La superficie de un disco CD-ROM contiene líneas muy juntas que difractan la luz en sus colores componentes. Esto implica que la distancia entre las líneas es aproximadamente igual a la longitud de onda de la luz. Si tomamos el punto medio del espectro visible como luz verde con una longitud de onda de 550 nm, calcule cuántos átomos de aluminio (radio = 143 pm) tocando a sus vecinos formarían una línea recta de 550 nm de largo. Utilizando este resultado, explique por qué un microscopio óptico que usa radiación visible nunca podrá detectar un átomo de aluminio individual (o, de hecho, cualquier otro átomo).
62. Para ver un patrón de difracción claro de una red con espaciado regular, la radiación que incide en la red debe tener una longitud de onda menor que el espaciado de la red. A partir del tamaño de la celda unitaria del cristal de NaCl, estime la longitud de onda máxima de la radiación que sería difractada por este cristal. Calcule la frecuencia de la radiación y la energía asociada a (a) un fotón y (b) un mol de fotones de la radiación. ¿En qué región del espectro está esta radiación?

Metales, semiconductores y aislantes

63. ¿Cuál es la principal diferencia entre los orbitales que los electrones ocupan en átomos aislados individuales y los que ocupan en los sólidos?
64. En términos de la teoría de bandas, ¿qué diferencia hay entre un conductor y un aislante? ¿Entre un conductor y un semiconductor?
65. Mencione tres propiedades de los metales y explíquelas empleando una teoría de enlaces metálicos.
66. ¿Qué sustancia tiene mayor conductividad eléctrica? ¿Y menor conductividad eléctrica? Explique brevemente sus decisiones.
(a) Si (b) Ge (c) Ag (d) P_4
67. ¿Qué sustancia tiene mayor conductividad eléctrica? ¿Y menor conductividad eléctrica? Explique brevemente sus decisiones.
(a) $RbCl(\ell)$ (c) Rb
(b) NaBr(s) (d) Diamante

El silicio y el chip

68. Mencione las dos principales reacciones químicas que intervienen en la producción de silicio con grado electrónico. Identifique el elemento que se reduce y el que se oxida.
69. Se requiere silicio extremadamente puro para fabricar semiconductores como los chips de memoria de las calculadoras y computadoras. Si una oblea de silicio es 99.99999999% pura, ¿aproximadamente cuántos átomos de silicio por gramo han sido reemplazados por átomos de impurezas?

70. ¿Qué es el proceso de dopado de semiconductores? ¿Por qué se usan elementos de los Grupos IIIA y VA para dopar silicio?
71. Explique la diferencia entre los semiconductores tipo *n* y los tipo *p*.

Sólidos de red

72. Utilizando lo que sabe acerca de los enlaces en el grafito y el diamante, explique por qué el diamante es más denso que el grafito.
73. Con los ejemplos de sólidos de red que se dan en el texto, determine, buscando datos en una referencia como el *Handbook of Chemistry and Physics*, si estos materiales son solubles en agua o en otros disolventes comunes. Explique su respuesta en términos de los enlaces químicos de los sólidos de red.
74. Explique por qué el diamante es un aislante eléctrico y el grafito es un conductor eléctrico.
75. ¿Qué estado de oxidación tiene el silicio en el cuarzo y en los minerales de silicato como los piroxenos? ¿Qué tipos de sustancias podrían hacerse reaccionar con el cuarzo y los silicatos para producir silicio puro?
76. Asigne estados de oxidación a todos los elementos de la caolinita y el feldespato. ¿La conversión del feldespato en caolinita es una reacción redox?

Cemento, cerámica y vidrio

77. Defina el término "amorfo".
78. ¿Qué hace al vidrio diferente de un sólido como el NaCl? ¿En qué condiciones el NaCl podría volverse vítreo?
79. Un cemento típico contiene 65% de CaO, 20% de SiO_2, 5% de Al_2O_3, 6% de Fe_2O_3 y 4% de MgO por peso. Determine el porcentaje por masa de cada elemento presente. Luego determine una fórmula empírica del material a partir de la composición porcentual, asignando al elemento menos abundante un coeficiente de 1.00. (Su resultado contendrá coeficientes fraccionarios para todos los demás elementos.)
80. Dé dos ejemplos de (a) cerámicas de óxidos y (b) cerámicas no de óxidos.

Superconductores

81. Defina el término "superconductor". Dé las fórmulas químicas de dos tipos de superconductores, y sus temperaturas de transición correspondientes.
82. ¿Cuál es la principal barrera tecnológica o económica que impide el uso generalizado de superconductores?

Preguntas generales

83. Su acondicionador de aire probablemente contiene el clorofluorocarbono CCl_2F_2 como fluido de transferencia de calor. (A causa del daño ambiental que estos compuestos causan, se les está descontinuando.) Su punto de ebullición normal es de −30 °C y el calor de vaporización es de 165 J/g. El gas y el líquido tienen capacidades caloríficas específicas de 0.61 J/g·K y 0.97 J/g·K, respectivamente. ¿Cuánto calor se desprende cuando 10.0 g de CCl_2F_2 se enfrían de +40 °C a −40 °C?
84. El amoniaco líquido, $NH_3(\ell)$, se usó como fluido refrigerante antes del descubrimiento de los clorofluorocarbonos y todavía se le usa ampliamente, aunque es un gas un tanto tóxico y un fuerte irritante cuando escapa al aire. Su punto de ebullición normal es de −33.4 °C y su calor de vaporización es de 23.5 kJ/mol. El gas y el líquido tienen capacidades caloríficas específicas de 2.2 J/g·K y 4.7 J/g·K, respectivamente. ¿Cuánto calor debe suministrarse a 10 kg de amoniaco líquido para elevar su temperatura de −50.0 °C a −33.4 °C, y luego a 0.0 °C?
85. El cloruro de potasio y el cloruro de rubidio tienen la estructura del cloruro de sodio. Experimentos de difracción de rayos X indican que las dimensiones de sus celdas unitarias cúbicas son 629 pm y 658 pm, respectivamente.
(i) Un mol de KCl y un mol de RbCl se trituran juntos en un mortero hasta tener un polvo muy fino, y se obtiene el patrón de difracción de rayos X del sólido pulverizado. Se observan dos patrones, cada uno de los cuales corresponde a una celda unitaria cúbica: una con una arista de 629 pm de largo y una con una arista de 658 pm de largo. Ésta es la muestra 1.
(ii) Un mol de KCl y un mol de RbCl se calientan hasta fundirse y luego la mezcla se enfría hasta la temperatura ambiente. En este caso hay un solo patrón de difracción de rayos X que indica una celda unitaria cúbica con aristas de aproximadamente 640 pm de largo. Ésta es la muestra 2.
(a) Suponga que se determinó el contenido de cloro de las muestras 1 y 2. ¿Qué fracción de cada muestra es cloro? ¿Podrían distinguirse las muestras mediante un análisis químico?
(b) Interprete los dos resultados de difracción de rayos X en términos de las estructuras de red cristalina de las muestras 1 y 2.
(c) ¿Qué fórmula química escribiría para la muestra 1? ¿Para la muestra 2?
(d) Suponga que disolvió 1.00 g de la muestra 1 en 100 mL de agua en un vaso e hizo lo mismo con 1.00 g de la muestra 2. ¿Cuál muestra conducirá mejor la electricidad, o tendrán ambas la misma conductividad? ¿Qué iones estarían presentes en cada solución y en qué concentraciones?
86. El dióxido de azufre, SO_2, se encuentra en aire contaminado; se forma durante la combustión de combustibles fósiles que contienen pequeños porcentajes de azufre, y de plantas industriales que convierten ciertas menas metalíferas en metales u óxidos metálicos.
(a) Dibuje la estructura de electrón-punto del SO_2. Con ella, describa primero el ángulo O—S—O y luego la geometría de pares de electrones y la geometría molecular.
(b) ¿Qué tipos de fuerzas mantienen unidas a las moléculas de SO_2 en la fase sólida o líquida?
(c) Utilizando la información que sigue, ordene los compuestos de menor a mayor atracción intermolecular.

Compuesto	Punto de ebullición normal (°C)
SO_2	−10
NH_3	−33.4
CH_4	−161.5
H_2O	100

87 El cobre es un metal importante en la economía, y casi todo se extrae en forma del mineral calcopirita, $CuFeS_2$.
(a) Para obtener una tonelada métrica (1000 kg) de cobre metálico, ¿cuántas toneladas de calcopirita habría que extraer?
(b) Si el azufre de la calcopirita se convierte en SO_2, ¿cuántas toneladas del gas obtendría de una tonelada de calcopirita?
(c) El cobre cristaliza como cubo centrado en las caras. Sabiendo que la densidad del cobre es de 8.95 g/cm³, calcule el radio del átomo de cobre.

Aplicación de conceptos

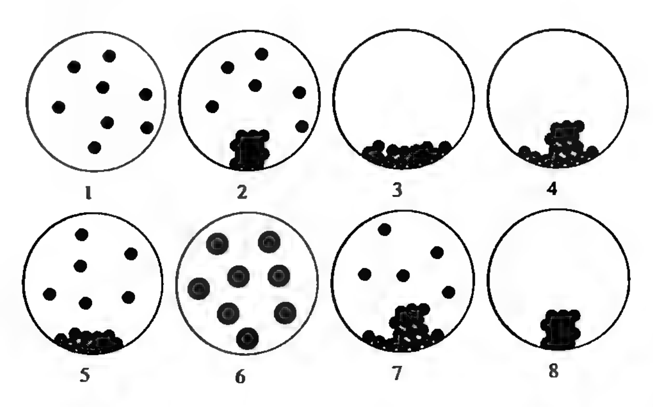
88. Remítase a la figura 15.3 al contestar las siguientes preguntas.
(a) ¿Qué presión de vapor de equilibrio tiene el etanol a temperatura ambiente?
(b) ¿A qué temperatura el éter etílico tiene una presión de vapor de equilibrio de 400 mm Hg?
(c) Si una olla con agua está hirviendo a 95 °C, ¿qué valor tiene la presión atmosférica?
(d) A 200 mm Hg y 60 °C, ¿cuáles de las tres sustancias son gases?
(e) Si coloca un par de gotas de cada sustancia en su mano, ¿cuáles se evaporarán y cuáles permanecerán como líquido?
(f) ¿Cuál de las tres substancias tiene atracciones intermoleculares más intensas?

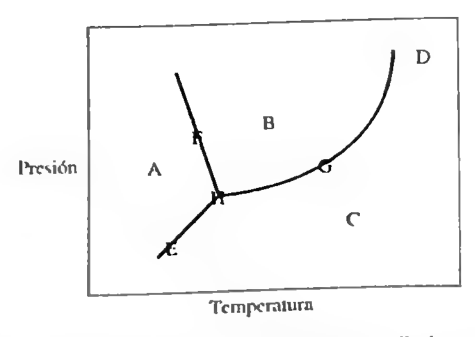
89. El punto de ebullición normal del SO_2 es de 263.1 K y el del NH_3 es de 239.7 K. A −40 °C, ¿predeciría que el amoniaco tiene una presión de vapor mayor, menor o igual que la del dióxido de azufre?

90. El butano es gaseoso a temperatura ambiente, pero si examina un encendedor de butano verá que contiene butano líquido. ¿Cómo es posible esto?

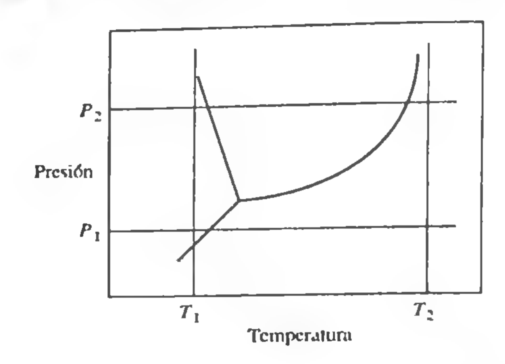
91. Al acampar con un amigo en las Rocallosas, decide cocinar pasta para cenar. Su amigo dice que la pasta se cocerá más rápidamente en las Rocallosas porque la menor presión atmosférica hará que el agua hierva a una temperatura más baja. ¿Está de acuerdo con lo que dice su amigo? Explique su razonamiento.

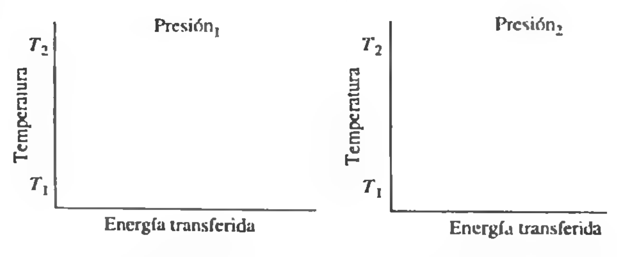
92. Examine los dibujos en nanoescala y el diagrama de fases que siguen. Equipare cada dibujo con un punto (A–H) del diagrama de fases.





93. Considere el diagrama de fases que sigue. Dibuje curvas de calentamiento de T_1 a T_2 n las presiones P_1 y P_2. Rotule cada fase y cambio de fase en sus curvas de calentamiento.





94. Considere tres acuarios con volúmenes iguales. Uno se llena con pelotas de tenis, otro con pelotas de golf y el tercero con canicas. Si se usa el empaquetamiento más cerrado en los tres acuarios, ¿cuál tendrá más espacio ocupado? ¿Cuál tendrá menos espacio ocupado? (No tome en cuenta la diferencia de espacio llenado en las paredes, el fondo y la parte superior del acuario.)

95. Para cada líquido de la tabla 15.2, calcule el cociente $\Delta H_{vap}/T_b$ (empleando temperaturas Kelvin). ¿Qué generalización puede hacer acerca de los resultados? Relacione los resultados con el ejercicio 7.4 (← *pág. 277*). ¿Cómo puede explicar sus resultados en términos de entropía?

CAPÍTULO

16

El agua y la química de las soluciones

Disolución de un soluto en un disolvente. A medida que el soluto se disuelve, se observan los gradientes de concentración como líneas onduladas en el líquido. • ¿Qué diferencias hay entre las soluciones y sus componentes (el soluto y el disolvente)? ¿Cómo se expresa la composición de las soluciones? ¿Qué propiedades tienen las soluciones? ¿Le sorprendería enterarse de que algunas propiedades de una solución dependen únicamente del número de partículas de soluto que están presentes por unidad de volumen, sin importar de qué soluto se trate? Las respuestas a éstas y otras preguntas similares se encontrarán en este capítulo. El problema sinóptico del final probará su comprensión de estos conceptos. *(Richard Megna/Fundamental Photographs)*

Las soluciones son mezclas homogéneas de dos o más sustancias. El componente que está presente en mayor cantidad suele llamarse disolvente, y los otros componentes, solutos. Las soluciones se cuentan entre las mezclas más importantes que conocemos, y podría decirse que las soluciones en las que el agua es el disolvente son las más importantes de todas. A diario nos encontramos con soluciones, y en ellas ocurren numerosas reacciones químicas de diferentes tipos. Existen soluciones sólidas, líquidas y gaseosas. Las fuerzas entre las partículas a menudo determinan qué tanto de una sustancia se disuelve en otra: su solubilidad. Las sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son similares a las del disolvente casi siempre se disuelven fácilmente en ese disolvente. Las sustancias cuyas fuerzas intermoleculares son muy diferentes de las del disolvente no se disuelven fácilmente en él.

Los átomos, moléculas o iones de una solución están perfectamente mezclados, y esto facilita que entren en contacto y reaccionen. En las soluciones de fase líquida o gaseosa, las partículas se mueven y chocan, incrementando las oportunidades para que reaccionen entre sí. Puesto que las partículas están muy juntas en las soluciones líquidas y por tanto chocan más a menudo, estas soluciones son los medios de muchas reacciones que se emplean para producir polímeros, fármacos y otros productos comerciales. También son el medio en el que se llevan a cabo reacciones dentro de nuestro cuerpo y en los de otros organismos vivos. Dada la importancia de las soluciones líquidas, sobre todo de las soluciones acuosas, en las que el disolvente es agua, gran parte de este capítulo se dedicará a ellas.

16.1 LAS SINGULARES PROPIEDADES DEL AGUA COMO DISOLVENTE

El agua es el más importante de todos los disolventes. Es muy buen disolvente de muchas sustancias porque su molécula es pequeña, lo que permite a muchas moléculas de agua interactuar con una sola partícula de soluto; el agua es polar, lo que permite a sus moléculas interactuar fuertemente con los iones y con las moléculas que contienen grupos polares; y las moléculas de agua pueden formar puentes de hidrógeno con muchos solutos. Cuando una sustancia se disuelve en agua, las moléculas o iones del soluto quedan rodeadas por grupos de moléculas de agua, en un proceso llamado **hidratación.** Las moléculas orgánicas pequeñas que contienen grupos funcionales polares se hidratan fuertemente porque las moléculas de agua son atraídas por esos grupos. Ejemplos de soluciones formadas de esa manera son las soluciones acuosas de azúcar (como las bebidas no alcohólicas, jarabes y jugos de fruta) y las soluciones acuosas de alcohol (como el vino, el vodka, la cerveza y el whisky). Las sustancias inorgánicas formadas por moléculas polares como el amoniaco (NH_3), el cloruro de hidrógeno (HCl) y el dióxido de azufre (SO_2) son solubles en agua. Además de hidratarse, muchas de ellas reaccionan con el agua al disolverse. Las sales consisten en iones en una red cristalina (⇐ *pág. 99*). Estos iones, al tener cargas permanentes, interactúan con las moléculas polares del agua aún más que las moléculas de solutos neutrales, y muchas sales (aunque no todas) son solubles en agua.

Un término general para el fenómeno en el que moléculas del disolvente rodean partículas del soluto es "solvatación".

El agua es tan buen disolvente que las aguas naturales como las gotas de lluvia, lagos y ríos contienen cationes y aniones, nitrógeno gaseoso y dióxido de carbono disueltos, así como otros gases y sólidos con los que el agua ha entrado en contacto. En las aguas superficiales como la de los ríos, se disuelven gases del aire, minerales y sustancias orgánicas naturales como el ácido tánico que tienen las hojas en descomposición. Las *aguas freáticas* (agua que se encuentra bajo la superficie) a menudo contienen muchos de los mismos tipos de solutos que las aguas superficiales. Dado que las aguas freáticas entran en contacto con muchos depósitos minerales, a menudo tienen concentraciones de sales mucho más altas que las aguas superficiales. Por esta razón, el agua de pozo a menudo es "dura": su contenido mineral interfiere con la capacidad de los jabones para eliminar la suciedad corporal o en la ropa (Sección 16.7).

A menudo se disuelven sustancias indeseables en el agua. Cuando esto sucede, decimos que el agua está contaminada. Ejemplos de tales sustancias son los desechos industriales, altas concentraciones de minerales disueltos, y sustancias solubles producidas por la descomposición de materia orgánica como basura o animales muertos.

Si bien muchas sustancias se disuelven en agua, muchas más no lo hacen. Los metales, con excepción de los que reaccionan con el agua como el sodio, potasio y calcio, no se disuelven en agua de manera apreciable. El diamante, el grafito y casi todos los demás sólidos reticulares (⇐ *pág. 695*), y la mayor parte de los polímeros orgánicos, son insolubles en agua. Todas las sustancias no polares, incluidos los hidrocarburos, gases como oxígeno, nitrógeno y los gases nobles, tienen baja solubilidad en agua. Incluso algunos compuestos iónicos son poco solubles en agua, no porque sus iones carezcan de afinidad por las moléculas de agua, sino porque las fuerzas que mantienen a los iones en la red cristalina son tan fuertes que las moléculas de disolvente no pueden llevarse los iones

Ejercicio 16.1 Repulsión del agua

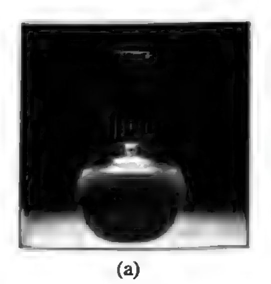
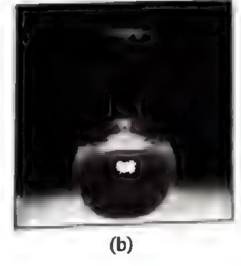
Las ceras hidrocarbonadas son excelentes recubrimientos para repeler el agua. Explique esto.

16.2 CÓMO SE DISUELVEN LAS SUSTANCIAS

Algunos solutos se disuelven en mucha mayor medida que otros. Por ejemplo, consideremos el nitrato de plata ($AgNO_3$) y el cloruro de plata ($AgCl$). Cerca de 330 g de $AgNO_3$ se disuelven en 100 mL de agua a 25 °C, y decimos que es una sal *muy* soluble. En contraste, sólo 0.00035 g de AgCl se disuelven en 100 mL de agua a 25 °C, y decimos que el AgCl es **insoluble,** aunque se disuelve una pequeña parte. La **solubilidad** de una sustancia se define como su concentración en una solución en la que el soluto puro y el soluto disuelto están en equilibrio a una temperatura dada. Las sales insolubles o ligeramente solubles tienen la importancia suficiente como para tratarlas en una sección aparte (Sección 16.4).

Cuando se ha agregado a un líquido más soluto del que se puede disolver a una temperatura dada, hay un *equilibrio dinámico* entre el soluto disuelto y el no disuelto. Algunas moléculas o iones de soluto están pasando a la solución, mientras que otras se están separando de las moléculas de disolvente y están pasando a la fase de soluto puro. Ambos procesos ocurren en forma simultánea, con velocidad igual. Si pudiéramos observar estos cambios, nos parecerían en verdad frenéticos.

Cuando la concentración de un soluto es igual a su solubilidad, decimos que la solución está **saturada.** Una solución está **no saturada** si la concentración de soluto es menor que su solubilidad. En el caso de algunas sustancias es posible preparar soluciones que contienen *más* soluto que el indicado por la concentración de equilibrio; una solución así está **sobresaturada** (véase la figura 16.1). La separación del


(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

Figura 16.1 Una solución supersaturada. El acetato de sodio ($NaC_2H_3O_2$) forma fácilmente soluciones supersaturadas en agua. La solución de la izquierda (a) parece ordinaria, pero está supersaturada: contiene más acetato de sodio disuelto que una solución saturada a esa temperatura. Se preparó disolviendo una cantidad de acetato de sodio en el agua a una temperatura mucho más alta y permitiendo que la solución se enfriara lentamente. Al añadir un pequeño cristal semilla de acetato de sodio (b), parte del acetato de sodio disuelto comienza a cristalizarse de inmediato y, después de un tiempo corto (c), (d) y (e), se pueden ver muchos cristales de acetato de sodio. Si se permite que esta solución esté expuesta al aire durante más tiempo, toda el agua se evaporará y quedará sólo el acetato de sodio, que no es volátil. *(C. D. Winters)*

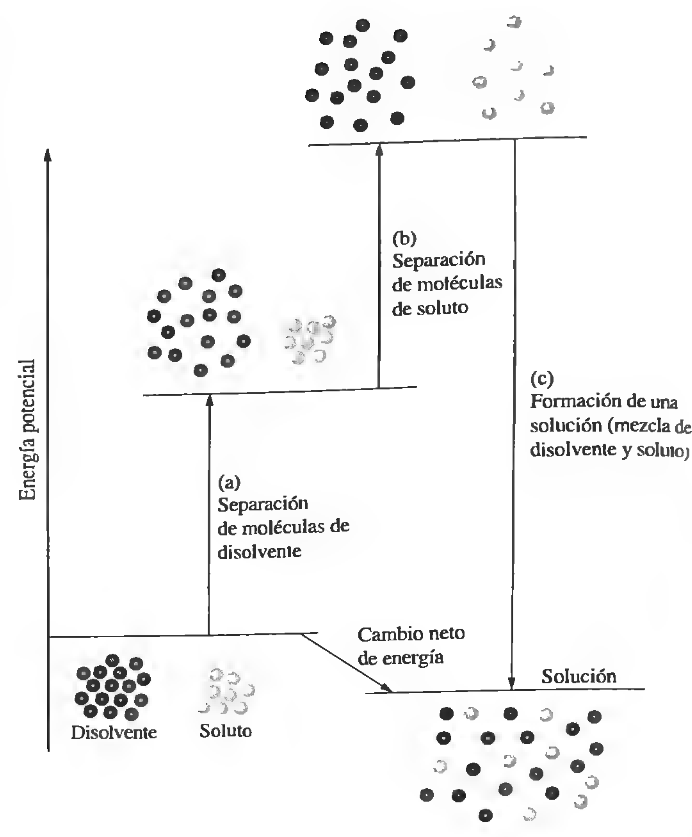


Figura 16.2 **Cómo se forman las soluciones (esquema).** En el paso (a) las moléculas de disolvente se separan unas de otras. Puesto que hay fuerzas de atracción que las mantienen unidas, es preciso vencerlas, así que la energía potencial de la colección de moléculas aumenta. En el paso (b) los iones o moléculas de soluto se separan unas de otras. Una vez más, la energía potencial aumenta porque se separan partículas que se atraen mutuamente. En el paso (c) las partículas de soluto y disolvente se mezclan. Como se atraen mutuamente, la energía potencial baja. Aunque aquí se muestra el estado energético de la solución final en un nivel más bajo que el disolvente y soluto iniciales (un cambio exotérmico), no siempre sucede así. Para algunas combinaciones disolvente-soluto, el cambio de energía neto es endotérmico, y para otras puede ser cero.

Podemos preparar una solución supersaturada de acetato de sodio enfriando una solución saturada cuando no hay soluto sólido presente. El recipiente tiene que estar muy limpio para que no comiencen a formarse cristales del sólido.

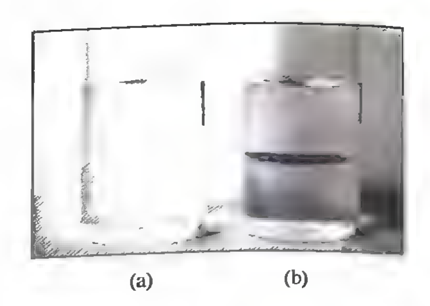
soluto de una solución sobresaturada es un proceso que favorece a los productos, pero a menudo ocurre muy lentamente. Algunas soluciones como la miel de abeja pueden permanecer sobresaturadas durante días o meses. La formación de una red cristalina requiere que varios iones o moléculas se acomoden en posiciones muy cercanas a las correctas en la red, y puede pasar mucho tiempo antes de que tal acomodo ocurra por casualidad. Sin embargo, la precipitación de un sólido desde una solución sobresaturada es rápida si se añade a la solución un pequeño cristal del soluto. La red del soluto proporciona una plantilla a la que pueden unirse más iones o moléculas. A veces otras acciones, como agitar una solución sobresaturada o frotar las paredes internas del recipiente, pueden hacer que el soluto se precipite rápidamente.

Cuando se forma una solución, átomos, iones o moléculas de una clase se mezclan con átomos, iones o moléculas distintos. Es preciso vencer las atracciones entre las moléculas del disolvente, y también las fuerzas que mantienen unidas las partículas del soluto. Ambos procesos incrementan la energía potencial de las partículas (pasos [a] y [b] de la figura 16.2). Cuando se mezclan el soluto y el disolvente, se libera energía porque las partículas del disolvente y del soluto se atraen mutuamente (paso [c] de la figura 16.2). Si estas nuevas fuerzas soluto-disolvente no son lo bastante intensas como para vencer las atracciones soluto-soluto o disolvente-disolvente, podría no haber disolución.

Ejercicio 16.2 Cambio de energía durante la formación de soluciones

La figura 16.2 ilustra uno de tres posibles cambios netos de energía durante una disolución. Utilizando un diagrama, muestre y explique los otros dos tipos.

Otro factor que afecta la solubilidad de un soluto en un disolvente es el cambio de entropía que acompaña a la disolución. Puesto que hay un mezclado (mayor desorden), el cambio de entropía suele ser positivo, $\Delta S_{proces} > 0$. Tal incremento en la entropía favorece la formación de soluciones (⇐ *pág. 276*). El mezclado de los gases depende casi totalmente de la entropía, porque sus partículas están relativamente lejanas unas de otras y las fuerzas intermoleculares son muy pequeñas. Por esta razón, todos los gases se disuelven unos en otros en todas las proporciones a presiones normales.



(a) (b)

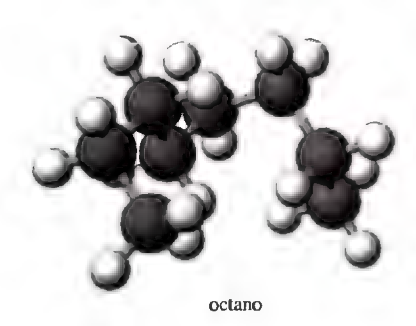
Figura 16.3 Miscibilidad. (a) Cuando se mezclan tetracloruro de carbono y octano, ambos líquidos incoloros, uno se disuelve totalmente en el otro y no hay indicios de una interfaz o frontera entre ellos. El resultado es una sola solución incolora. (b) Cuando bis-2-cloroetil éter, que también es un líquido transparente incoloro, se mezcla con octano, los dos líquidos se separan y hay una frontera obvia entre ellos. Arriba de la frontera hay una solución muy diluida de bis-2-cloroetil éter en octano, y abajo hay una solución muy diluida de octano en bis-2-cloroetil éter. *(Jerrold J. Jacobsen)*

Disolución de líquidos en líquidos

El mezclado de partículas en la fase líquida se favorece por el incremento en la entropía, igual que el mezclado de partículas gaseosas. Hay más desorden cuando se mezclan las moléculas de dos o más líquidos puros que cuando existen por separado. Muchos líquidos se disuelven totalmente en otro líquido en cualquier proporción. Cuando esto sucede, decimos que los líquidos son totalmente **miscibles.** Las atracciones intermoleculares disolvente-disolvente y soluto-soluto tienen que ser muy parecidas a las atracciones intermoleculares disolvente-soluto para que dos líquidos sean miscibles. Los líquidos con atracciones intermoleculares tan diferentes que no se disuelven totalmente uno en el otro se describen como **inmiscibles.**

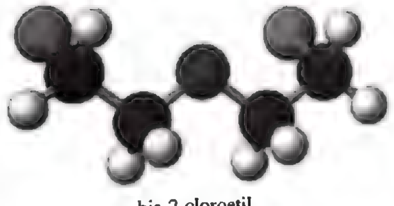
Para ver cómo funciona esto, considere la situación que se muestra en la figura 16.3. El octano (C_8H_{18}, un componente de la gasolina) y el tetracloruro de carbono (CCl_4) son totalmente miscibles, pero el bis-2-cloroetil éter es insoluble en el octano.

$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$



octano

$ClCH_2CH_2OCH_2CH_2Cl$



bis-2-cloroetil éter

Puesto que el octano y el tetracloruro de carbono son no polares, las fuerzas de London son el único tipo de atracciones intermoleculares en ambos líquidos. La intensidad de tales fuerzas depende del número de electrones de la molécula y son casi independientes de otras características de la estructura molecular. Por tanto, no importa si una molécula de tetracloruro de carbono está junto a una molécula de octano o a otra molécula de tetracloruro de carbono: las atracciones intermoleculares son más o menos iguales. El cambio neto en las atracciones intermoleculares cuando las

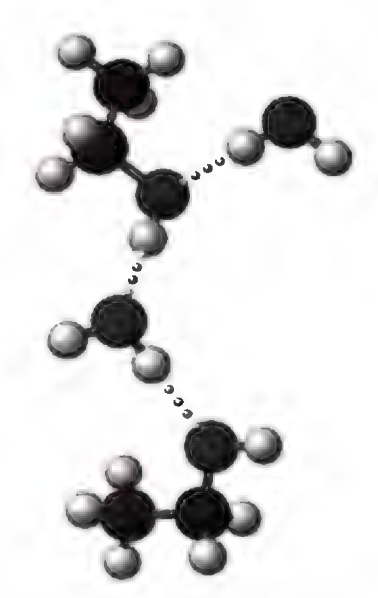


Figura 16.4 Puentes de hidrógeno etanol-agua. A causa de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua y de etanol, los dos líquidos se disuelven totalmente uno en el otro en todas proporciones.

TABLA 16.1 Solubilidad de algunos alcoholes en agua

Nombre	Fórmula	Solubilidad en agua (g/100 g H_2O a 20 °C)
Metanol	CH_3OH	Miscible
Etanol	CH_3CH_2OH	Miscible
1-propanol	$CH_3(CH_2)_2OH$	Miscible
1-butanol	$CH_3(CH_2)_3OH$	7.9
1-pentanol	$CH_3(CH_2)_4OH$	2.7
1-hexanol	$CH_3(CH_2)_5OH$	0.6
1-heptanol	$CH_3(CH_2)_6OH$	0.09

moléculas se mezclan es pequeño, y el incremento de la entropía hace que el proceso favorezca a los productos.

Piense ahora en lo que sucedería si moléculas de bis-2-cloroetil éter se mezclaran con moléculas de octano. Las moléculas del éter son polares, y producen fuertes atracciones dipolo-dipolo dentro del bis-2-cloroetil éter líquido que no son posibles dentro del octano líquido. Si cada molécula de éter estuviera rodeada por moléculas de octano, no habría atracciones dipolo-dipolo entre las moléculas de éter y de octano. La energía requerida para vencer esas fuerzas cuando las moléculas de éter se separaran no se recuperaría por la formación de nuevas atracciones intermoleculares, y tendría que haber un aporte neto de energía. Por tanto, los efectos energéticos favorecen que el éter y el octano permanezcan separados. Si el incremento de entropía no es suficiente para contrarrestar este efecto energético, como en este caso, casi no habrá mezclado. Los dos líquidos serán inmiscibles.

Un viejo adagio dice que "el agua y el aceite no se mezclan". Los químicos tienen una frase similar relacionada con la solubilidad: "similar disuelve a similar", donde "similar" se refiere a cosas que se mantienen unidas por tipos similares de fuerzas intermoleculares. Las solubilidades de los alcoholes en agua, que se muestran en la tabla 16.1, ilustran este principio. A medida que crece la cadena de hidrocarburo unida al grupo —OH, el alcohol se vuelve cada vez más distinto del agua, y más parecido a un hidrocarburo. La parte molar de una molécula, como la parte —OH de una molécula de alcohol, recibe el calificativo de **hidrofílica,** lo que significa "que ama el agua". Cualquier parte polar de una molécula de soluto es hidrofílica. La parte no polar de una molécula, como la parte de hidrocarburo de una molécula de alcohol, es **hidrofóbica,** lo que significa "que teme al agua". Cualquier parte no polar de una molécula de soluto es hidrofóbica. En un alcohol de bajo peso molecular como el etanol (Figura 16.4), los puentes de hidrógeno con las moléculas del agua disolvente son fuertes en comparación con las fuerzas de London entre las partes hidrocarbonadas de las moléculas de alcohol. A medida que crece la parte hidrocarbonada, las fuerzas de London entre las moléculas de alcohol se vuelven más intensas, y los puentes de hidrógeno entre el alcohol y el agua se vuelven menos importantes para determinar la solubilidad. Al alargarse la cadena de hidrocarburo de la molécula de alcohol, ésta se vuelve más hidrofóbica que hidrofílica, y su solubilidad en agua se reduce mucho.

El agua es una molécula extraordinaria *(***← pág. 675***)*, y también lo son los cambios de energía y de entropía cuando actúa como disolvente. Véase *J. Chem. Educ.*, **1989,** *66,* 581-585 si desea una explicación detallada. La idea de que similar disuelve a similar sigue siendo válida, pero por razones distintas de las que se dieron en el texto.

Algunas de las soluciones *no acuosas* más comunes son productos del petróleo como la gasolina. Ésta, que es una mezcla de hidrocarburos no polares que se atraen por fuerzas de London, disuelve fácilmente las grasas y aceites, que también son hidrocarburos no polares. La gasolina disuelve la grasa porque las atracciones entre las moléculas de la gasolina son similares a las que hay entre las moléculas de grasa. En cambio, las fuerzas intermoleculares del agua son muy distintas de las de la gasolina.

(a)

(b)

(c)

Figura 16.5 Líquidos inmiscibles. La gasolina y el agua no se mezclan, al menos no durante mucho tiempo. (a) En un embudo de separación, un aparato que sirve para separar líquidos inmiscibles, una muestra de gasolina y agua permanece como dos capas discretas. (b) Después de un mezclado vigoroso, se ven algunas gotitas de gasolina mezcladas con gotitas de agua en la interfaz entre las dos capas. (c) Al pasar el tiempo, las dos capas vuelven a formarse. *(C.D. Winters)*

Si se añade agua a la gasolina, o ésta al agua, casi no se mezclan las moléculas del agua con las de hidrocarburo. De hecho, el agua, con una densidad de 1 g/mL, se hundirá bajo una muestra de gasolina, cuya densidad aproximada es de 0.7 g/mL (Figura 16.5). Los derrames de gasolina en agua siempre son un problema grave porque el hidrocarburo flota sobre el agua y se evapora; los vapores inflamables que se producen pueden encenderse con una flama o una chispa.

Aunque la gasolina disuelve la grasa, no es recomendable usar la gasolina como disolvente. Es inflamable, y contiene muchos hidrocarburos dañinos. Uno de ellos, el benceno, puede causar cáncer en seres humanos. Otros, como el hexano y el heptano, pueden dañar el sistema nervioso central y causar pérdida del conocimiento si la exposición es prolongada.

Ejercicio 16.3 Predicción de la solubilidad del agua

Tiene una muestra de octanol y una de metanol. ¿Cuál es más soluble en agua? ¿Cuál es más soluble en gasolina? Explique su decisión en términos de "similar disuelve a similar".

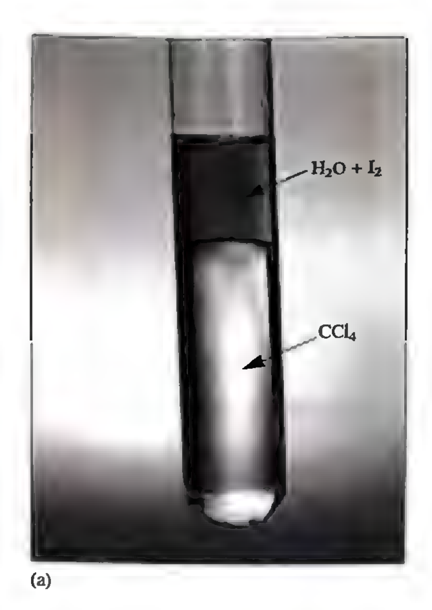
Ejercicio 16.4 Predicción de la solubilidad de un metal

Prediga la solubilidad del hierro en agua y en benceno.

Disolución de sólidos moleculares en líquidos

El yodo, I_2, es un ejemplo de sólido en el que las moléculas no polares se mantienen unidas por fuerzas de London. Para que el I_2 se disuelva en un líquido, es preciso vencer dichas fuerzas. Además, también hay que vencer algunas de las atracciones entre las moléculas de disolvente. El yodo se disuelve ligeramente en H_2O: apenas lo sufi-

Preparar café con grano molido y agua caliente es un ejemplo de extracción. Los componentes solubles se disuelven más rápidamente en agua caliente que en agua fría.



(a)

(b)

Figura 16.6 Agua, tetracloruro de carbono (CCl_4) y yodo. (a) El agua (moléculas polares) y el CCl_4 (moléculas no polares) no son miscibles, y la capa de agua, menos densa, se mantiene arriba de la capa de CCl_4, más denso. Se disuelve una pequeña cantidad de yodo en el agua para dar una solución parda (*arriba*). (b) Sin embargo, las moléculas de I_2 no polares son más solubles en el CCl_4, que también es no polar, y prefieren disolverse en CCl_4 para dar una solución púrpura después de agitarse la mezcla. *(C.D. Winters)*

ciente para formar una solución color pardo claro. En contraste, el tetracloruro de carbono, CCl_4, un líquido no polar, disuelve el I_2 fácilmente, tanto que puede disolver I_2 que ya se había disuelto en agua; este proceso se llama *extracción* (Figura 16.6).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.1 Predicción de la solubilidad

La sacarosa (azúcar de caña), $C_{12}H_{22}O_{11}$, es un sólido molecular (*⇐ pág. 101*). Cada molécula de sacarosa tiene ocho grupos —OH polares, y las moléculas forman puentes de hidrógeno entre sí en el material sólido. Cuando la sacarosa se disuelve en agua, los nuevos puentes de hidrógeno que se forman entre las moléculas de sacarosa y las de agua son numerosos y lo bastante fuertes como para vencer las interacciones sacarosa-sacarosa y agua-agua. ¿Esperaría usted que la sacarosa sea soluble en (a) tetracloruro de carbono? (b) gasolina? (c) etanol? Explique.

Respuestas

(a) Casi insoluble en tetracloruro de carbono porque la molécula de tetracloruro no es polar.
(b) Casi insoluble en la gasolina porque ésta no contiene moléculas polares.
(c) Solubilidad moderada en etanol porque las moléculas de etanol pueden formar puentes de hidrógeno.

Explicación

(a) Las moléculas de tetracloruro de carbono no son polares y por tanto su interacción con las partes polares de la molécula de sacarosa sería débil.
(b) Las moléculas de hidrocarburo de la gasolina son no polares y sus interacciones con las partes polares de la molécula de sacarosa serían débiles.
(c) Las moléculas de etanol son polares y los átomos de oxígeno negativos de los grupos —OH atraerían a los átomos de hidrógeno positivos de los grupos —OH de las moléculas de sacarosa, y viceversa. Cabe esperar cierta solubilidad de la sacarosa en el etanol.

Práctica de resolución de problemas 16.1

¿Esperaría que el grafito sea soluble en agua? ¿En tetracloruro de carbono? Explique.

Los sólidos que se mantienen unidos por muchos enlaces covalentes, como los sólidos de red (⇐ *pág. 695*), generalmente son insolubles en casi todos los disolventes, tanto polares como no polares. Por ejemplo, el cuarzo (SiO_2), con su estructura de átomos de silicio y oxígeno en unidades SiO_4 que se eslabonan compartiendo átomos de oxígeno con otras unidades SiO_4, tienen enlaces tan fuertes que es difícil separar los átomos de Si y O con las interacciones con las moléculas del disolvente. Por ello, el cuarzo (y la arena derivada del cuarzo) es insoluble en agua o cualquier otro disolvente a temperatura ambiente.

Disolución de sólidos iónicos en líquidos

El cloruro de sodio es un compuesto iónico. Su red cristalina consiste en iones Na^+ y Cl^- en una formación cúbica (⇐ *págs. 99 y 683*). Las fuertes atracciones entre los iones con carga opuesta los mantienen firmemente en la red. La reducción de la energía potencial como resultado de la sujeción de los iones por estas fuerzas de atracción se denomina **energía de red**. La gran energía de red del NaCl explica el alto punto de fusión de esa sal (800 °C). Las moléculas de disolvente pueden atraer los iones Na^+ y alejarlos de los Cl^-, pero tienen que ser del tipo correcto. Si trata de disolver NaCl (o cualquier otro compuesto iónico) en tetracloruro de carbono o hexano (ambos disolventes no polares) tendrá poco éxito. Las moléculas no polares sienten muy poca atracción por los iones. En cambio, el agua puede disolver el NaCl.

El agua es un buen disolvente de compuestos iónicos porque las moléculas de agua son pequeñas y altamente polares (⇐ *pág. 421*). Como se aprecia en la figura 16.7, los extremos del oxígeno, parcialmente negativos, de varias moléculas de agua son atraídos hacia el ion positivo y ayudan a separarlo de la red cristalina, mientras que los extremos positivos de otras moléculas de agua son atraídos hacia los iones negativos de la red y ayudan a separarlos de ésta. Este proceso, en el que moléculas de agua rodean a iones positivos y negativos, se llama **hidratación.** Se libera energía llamada *calor de hidratación* cuando se forman estas nuevas atracciones entre los iones y las moléculas del agua. Siempre se requiere energía para separar los iones, y siempre se libera energía cuando los iones se hidratan. Que la disolución de un compuesto iónico dado sea exotérmica o endotérmica depende de las magnitudes relativas de la energía de red y de las energías de hidratación de los iones positivos y negativos. La relación entre el calor de disolución, la energía de red del compuesto iónico y los calores de hidratación de los iones es

$$\Delta H_{\text{disolución}} = \text{energía de red} + \Delta H_{\text{hidratación}} + (\text{cationes}) + \Delta H_{\text{hidratación}} - (\text{aniones})$$

Figura 16.7 Disolución de un cristal iónico. Las moléculas de agua rodean a los iones positivos (negros) y negativos (tono gris claro) ayudándoles a alejarse de sus posiciones en la red cristalina. Los extremos negativos de algunas moléculas de agua se orientan hacia los iones positivos, mientras que los extremos positivos de otras moléculas de agua se orientan hacia los iones negativos. Cada ion que se aleja de la red cristalina expone a las moléculas de agua los iones que estaban debajo.

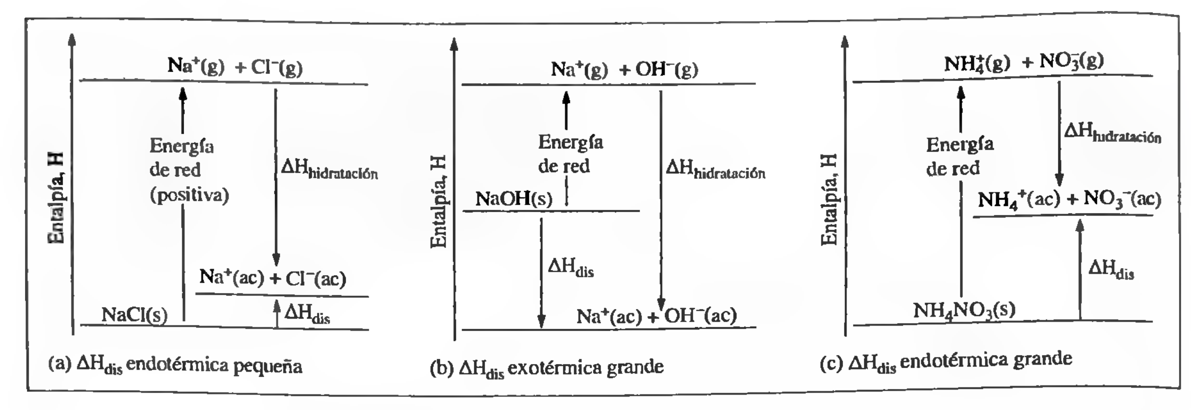


Figura 16.8 Calores de disolución (ΔH_{dis}) para tres compuestos iónicos distintos que se disuelven en agua. Para el NaCl, la energía de red que es preciso vencer es mayor que la energía que se libera al hidratarse los iones. Esto hace que el valor de ΔH_{dis} sea positivo (endotérmico). (b) La energía de red del NaOH es mucho menor que la energía que se libera cuando los iones se hidratan. Esto hace que ΔH_{dis} sea negativa (exotérmica). (c) Para el NH_4NO_3 el calor de hidratación de los iones es mucho menor que la energía de red, y el valor de ΔH_{dis} es grande y positivo.

La figura 16.8 muestra cómo se combinan la energía de red y los calores de hidratación para dar el calor de disolución.

Entre las aplicaciones prácticas de las disoluciones endotérmicas y exotérmicas están las compresas frías que contienen NH_4NO_3 que se usan para tratar las lesiones en los atletas (Figura 16.9), y las compresas calientes que contienen $CaCl_2$ y sirven para calentar alimentos.

Siempre se libera energía cuando partículas que se atraen mutuamente se juntan, y siempre se requiere energía para separar tales partículas.

Las reglas de solubilidad para los compuestos iónicos en agua (*pág. 104*) nos recuerdan que no todos los compuestos iónicos son solubles en agua a pesar de las fuertes atracciones entre las moléculas de agua y los iones. En algunos compuestos iónicos la energía de red es tan grande que las moléculas de agua no pueden separar eficazmente un gran número de iones de la red, y el compuesto es desde ligera hasta moderadamente soluble.

Figura 16.9 Compresa fría para tratar lesiones atléticas. Esta compresa contiene nitrato de amonio en una bolsa interior que se rompe cuando se requiere el efecto de enfriamiento. *(C.D. Winters)*

Entropía y disolución de compuestos iónicos en agua

El desorden que se introduce cuando una red cristalina se rompe, y el desorden que se introduce cuando los iones se mezclan con moléculas de disolvente, favorecen el proceso de disolución ($\Delta S > 0$). Este incremento de entropía se contrarresta por el ordenamiento de las moléculas de disolvente alrededor de los iones ($\Delta S < 0$). En el caso de iones con carga 1+ y 1−, el cambio global de entropía es positivo y se favorece la disolución. Para algunas sales que contienen iones 2+ o 3+, las cargas de los iones son tan grandes que alinean con gran fuerza las moléculas de agua a su alrededor. Puesto que esta intensa hidratación fija las moléculas de agua en sus lugares, la entropía de disolución podría ser negativa, lo que no favorece a la solubilidad.

Disolución de gases en líquidos: ley de Henry

Aunque la presión no afecta de forma apreciable las solubilidades de los sólidos o líquidos en líquidos, *la solubilidad de cualquier gas en un líquido aumenta al aumentar la presión del gas (Figura 16.10).* Cuando un gas está en contacto con un líquido, se establece un equilibrio dinámico. La velocidad con que las moléculas del gas ingresan en la fase líquida es igual a la velocidad con que las moléculas del gas escapan del líquido. Si se incrementa la presión, las moléculas de gas chocan con la superficie del líquido más

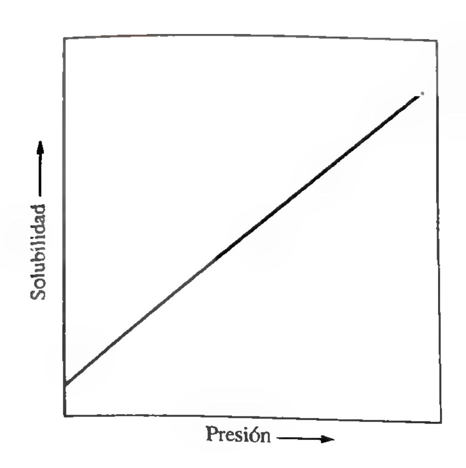


Figura 16.10 Dependencia de la presión, de la solubilidad de un gas en un líquido. Todos los gases que no reaccionan con el disolvente se comportan así.

TABLA 16.2 Constantes de la ley de Henry (a 25 °C)

Gas	k_H $\left(\frac{\text{mol/L}}{\text{mm Hg}}\right)$
N_2	8.42×10^{-7}
O_2	1.66×10^{-6}
CO_2	4.45×10^{-5}

a menudo, y por consiguiente aumenta la tasa de disolución. Se establece un nuevo equilibrio cuando la velocidad de escape se eleva hasta igualar la de disolución. La velocidad de escape es de primer orden (← *pág. 519*) respecto a la concentración de soluto, por lo que una mayor velocidad de escape requiere una mayor concentración de moléculas de soluto, es decir, una mayor solubilidad.

La relación entre la presión del gas y la solubilidad se conoce como **ley de Henry:**

$$S_g = k_H P_g$$

donde S_g es la solubilidad del gas en el líquido, P_g es la presión del gas sobre la solución (o la presión parcial del gas si la solución está en contacto con una mezcla de gases). El valor de la constante k_H, llamada constante de la ley de Henry, depende de las identidades tanto del soluto como del disolvente, y de la temperatura (Tabla 16.2); tiene unidades de moles por litro por milímetro de mercurio (mm Hg).

En la figura 16.11 se ilustra cómo la solubilidad del gas depende de la presión. El comportamiento de una bebida gaseosa cuando se quita la tapa es un ejemplo común de la solubilidad de gases en líquidos a presión. La bebida burbujea al abrirse

La presión parcial de un gas en una mezcla de gases es la presión que ejercería una muestra pura del gas si ocupara el mismo volumen que la muestra. La presión parcial es proporcional a la fracción molar del gas (← ***pág. 634***).

La ley de Henry se cumple cuantitativamente sólo en el caso de gases que no reaccionan con el disolvente. No funciona perfectamente para el NH_3, por ejemplo, porque se producen pequeñas concentraciones de NH_4^+ y OH^- en agua, ni para el CO_2, que produce pequeñas concentraciones de iones H^+ y HCO_3^-.

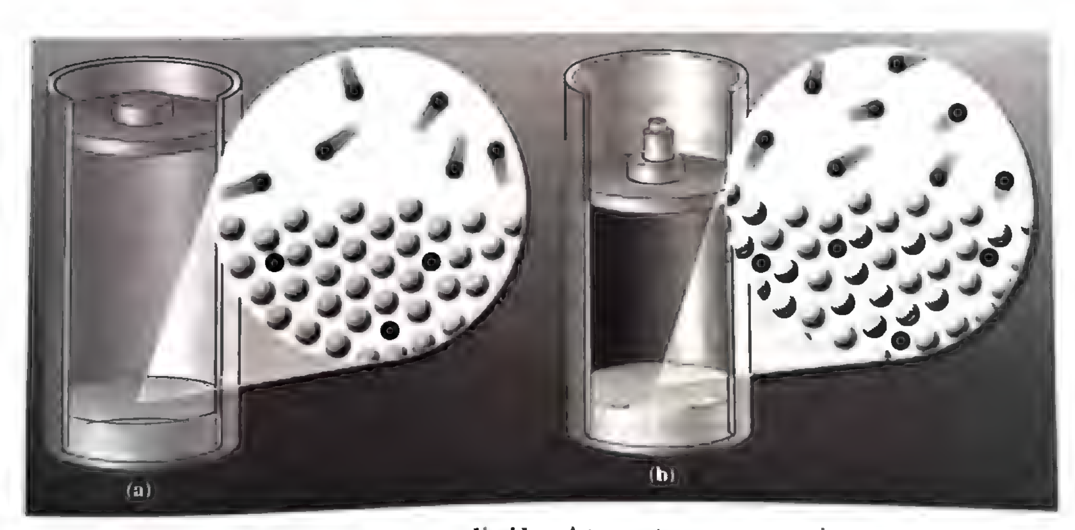


Figura 16.11 Solubilidad de un gas en un líquido. A temperatura constante, un incremento de la presión hace que las moléculas de gas dispongan de un volumen menor que ocupar. Hay más colisiones de moléculas del gas con la superficie del líquido, así que más moléculas se disuelven en el líquido.

Figura 16.12 **Ley de Henry.** Cuanto mayor es la presión parcial del CO_2 sobre la bebida en la lata, mayor es la concentración de CO_2 disuelto. Cuando se reduce la presión parcial del CO_2 al abrir la lata, el CO_2 sale como burbujas de la solución. *(C.D. Winters)*

porque la presión parcial del CO_2 sobre la solución baja cuando se quita la tapa (Figura 16.12), la solubilidad del gas disminuye y el gas disuelto escapa de la solución.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.2 Cómo usar la ley de Henry

La constante de la ley de Henry para el oxígeno en agua a 25 °C es de 1.66×10^{-6} M/mm Hg. Suponga que un arroyo está en equilibrio con aire a presión atmosférica normal. ¿Qué concentración tiene el O_2 en una solución acuosa saturada? Exprese el resultado en gramos por litro (g/L).

Respuesta 0.0086 g/L = 8.6 mg/L

Explicación La solubilidad del oxígeno se puede calcular a partir de la ley de Henry, pero primero hay que calcular la presión parcial del oxígeno en el aire. Por la sección 14.7 (⇐ *pág. 634*) sabemos que el aire tiene 21% en moles de oxígeno, lo que implica que la fracción molar del O_2 es de 0.21. Si la presión total es de 1.0 atm,

$$\text{Presión de } O_2 = (1.0 \text{ atm})\left(\frac{760.\text{ mm de Hg}}{1\text{ atm}}\right)(0.21) = 160.\text{ mm de Hg}$$

Utilizando la ley de Henry y el valor de k_H dado

$$S_g = k_H P_g = \left(1.66 \times 10^{-6} \frac{\text{mol/L}}{\text{mm de Hg}}\right)(160.\text{ mm de Hg}) = 2.66 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$$

Esta concentración puede convertirse de molaridad (mol/L) a las unidades deseadas con ayuda de la masa molar.

$$\text{Solubilidad de } O_2 = \left(\frac{2.66 \times 10^{-4}\text{ mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{32.00\text{ g}}{\text{mol}}\right) = 0.0085\text{ g/L o }8.5\text{ mg/L}$$

Aunque esta concentración de oxígeno es muy baja, basta para suministrar el oxígeno que la vida acuática requiere.

Solubilidad de los gases y el buceo. La práctica del buceo autónomo requiere de conocimientos acerca de la solubilidad de los gases en la sangre. Tanto el N_2 como el O_2 son solubles en la sangre, y el respirar el aire a presión del tanque hace que haya una elevada concentración de N_2 en ella. Si el buzo asciende con demasiada rapidez, el N_2 disuelto se libera y forma burbujas en la sangre. Esto causa una dolorosa condición llamada "enfermedad del buzo". Si estas burbujas de N_2 impiden que llegue sangre al cerebro, porque bloquean los capilares de ese órgano, la condición puede ser fatal.
A veces las mezclas para el buceo contienen He en lugar de N_2. El helio es menos soluble en la sangre que el nitrógeno.

Práctica de resolución de problemas 16.2

La constante de la ley de Henry para el N_2 en agua a 25 °C es $8.4 \times 10^{-7} \frac{\text{mol/L}}{\text{mm Hg}}$. Calcule la solubilidad del N_2 en mol/L si su presión parcial es de 1520 mm Hg. Calcule la solubilidad cuando la presión parcial del N_2 es de 20 mm Hg.

16.3 TEMPERATURA Y SOLUBILIDAD

Para entender la forma en que la temperatura afecta la solubilidad, podemos aplicar el principio de Le Chatelier al equilibrio del proceso de disolución. Por ejemplo, consideremos el equilibrio entre un soluto puro y una solución saturada.

$$\text{Gas} + \text{disolvente} \rightleftarrows \text{solución saturada}$$

Cuando un gas se disuelve para formar una solución líquida saturada, el proceso casi siempre es exotérmico. Las moléculas de gas, que estaban relativamente lejanas unas de otras, se acercan a otras moléculas que las atraen, lo que reduce su energía potencial y libera algo de energía al entorno al formarse nuevas atracciones intermoleculares.

Si aumenta la temperatura de una solución de un gas en un líquido, el equilibrio se desplaza en la dirección que contrarresta parcialmente el aumento en la temperatura. Esto es, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda en la ecuación anterior. Así, un gas disuelto se vuelve menos soluble al aumentar la temperatura (Figura 16.13). Recíprocamente, enfriar una solución que está en equilibrio con gas no disuelto hace que el equilibrio se desplace hacia la derecha, la dirección en la que se libera calor, y se disuelva más gas. Esto es evidente en los datos de solubilidad del oxígeno en agua de la tabla 16.3.

El agua en contacto con la atmósfera, más fría que ésta, puede contener más oxígeno disuelto que si su temperatura fuera más alta. Es por ello que los peces buscan aguas más frías (casi siempre más profundas) en el verano. Para las branquias es más fácil extraer oxígeno cuando su concentración en el agua es alta. La disminución de la solubilidad de los gases al aumentar la temperatura, hace que la *contaminación térmica* sea un problema para los organismos acuáticos en ríos y arroyos. El calentamiento natural del agua por la luz solar y el aire cálido casi siempre puede tolerarse, pero el exceso de calor de fuentes como fábricas y plantas eléctricas puede reducir la concentración del oxígeno disuelto hasta un punto en el que mueren algunas especies de peces.

Figura 16.13 Una varilla de vidrio caliente se coloca en una copa de refresco de gengibre. La energía térmica de la varilla calienta una solución fría de CO_2 en agua y hace que el CO_2 sea menos soluble. La constante de la ley de Henry para el CO_2 en agua es de 4.45×10^{-5} M/mm Hg a 25 °C, pero es de 2.5×10^{-5} M/mm Hg a 50 °C *(C.D. Winters)*

TABLA 16.3 Solubilidad del oxígeno en agua a diversas temperaturas*

Temperatura (°C)	Solubilidad del O_2 (g/L)
0	0.0141
10	0.0109
20	0.0092
25	0.0086
30	0.0077
35	0.0070
40	0.0065

*Estos datos son para agua en contacto con aire a una presión de 760 mm Hg.

Al hablar de solubilidad en función de la temperatura, el ΔH pertinente es el de la disolución del último resto de soluto para formar una solución saturada. No es el ΔH que se calcularía para el proceso sólido → solución con los datos del apéndice J. Esos datos son para una solución con una concentración de estado estándar de soluto, que podría ser muy diferente de la concentración de una solución saturada.

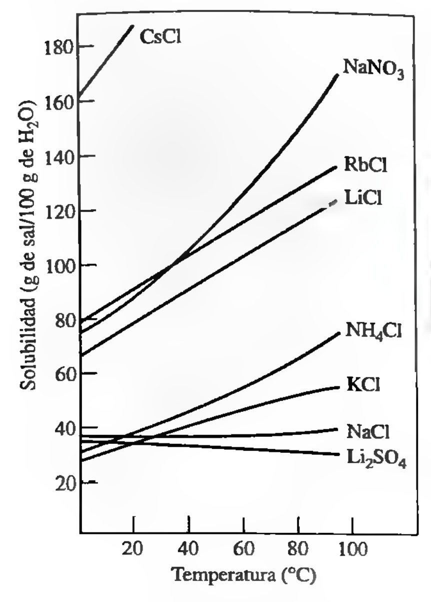


Figura 16.14 Solubilidad y temperatura. Dependencia de la temperatura, de la solubilidad de algunos compuestos iónicos en agua.

La solubilidad de casi todos los compuestos iónicos aumenta al elevarse la temperatura (Figura 16.14). La razón es que los calores de disolución de casi todas las sales son endotérmicos ($\Delta H_{dis} > 0$), lo que indica que sus energías de red son mayores que sus calores de hidratación (Figura 16.8). El proceso de disolución para los compuestos iónicos de este tipo se escribe

$$\text{Soluto} + \text{disolvente} \rightleftharpoons \text{solución} \qquad \Delta H > 0 \text{ (endotérmico)}$$

Para contrarrestar parcialmente el aumento de la temperatura, el equilibrio se desplaza hacia la derecha; el principio de Le Chatelier predice un incremento en la solubilidad.

Por otra parte, si la disolución de un compuesto iónico es exotérmica ($\Delta H_{dis} < 0$), el principio de Le Chatelier predice que su solubilidad disminuirá al aumentar la temperatura.

$$\text{Soluto} + \text{disolvente} \rightleftharpoons \text{solución} \qquad \Delta H < 0 \text{ (exotérmico)}$$

Ejercicio 16.5 Temperatura y solubilidad

Si una sustancia tiene calor de disolución endotérmico, ¿qué hará que se disuelva en mayor cantidad, disolvente caliente o disolvente frío? Explique.

16.4 EQUILIBRIOS DE SOLUBILIDAD Y LA CONSTANTE DEL PRODUCTO DE SOLUBILIDAD K_{PS}

Las reglas de solubilidad que usamos para predecir si habría precipitación (← ***pág. 193, Figura 5.7***) no proporcionan información cuantitativa acerca de la solubilidad; indican cuáles iones forman compuestos lo bastante solubles como para preparar soluciones al menos 0.1 M, pero nada dicen acerca de qué tanto más de un compuesto soluble se disolvería, ni indican la concentración máxima posible de una sal insoluble. Hay una forma de tabular esta información, porque la solubilidad es un proceso de equilibrio. En una solución acuosa saturada, el sólido y la solución están en equilibrio dinámico. La constante de equilibrio para este proceso, entonces, puede decirnos qué tan soluble es una sustancia.

Para entender esto, consideremos la síntesis del bromuro de plata, AgBr, que se usa en las películas fotográficas como uno de los ingredientes sensibles a la luz. El bromuro de plata es insoluble, así que puede prepararse añadiendo una sal de plata soluble en agua, como $AgNO_3$, a una solución acuosa de una sal que contenga ion bromuro, como KBr. La ecuación iónica neta para la reacción que ocurre es

$$Ag^+(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow AgBr(s)$$

Aunque decimos que el AgBr es insoluble en agua, si un poco de este AgBr precipitado se coloca en agua pura una pequeñísima cantidad se disolverá y se establecerá un equilibrio entre el AgBr sólido y los iones Ag^+ y Br^- en solución.

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Br^-(ac)$$

Una vez que se establece el equilibrio, la solución está saturada. Experimentos muestran que a 25 °C las concentraciones de los iones Ag^+ y Br^- son 5.7×10^{-7} M. La expresión de equilibrio está dada por

Observe que la concentración del AgBr no disuelto no aparece en la expresión de equilibrio.

$$K = [Ag^+(ac)][Br^-(ac)]$$

La constante de esta expresión es el producto de las concentraciones de equilibrio de los iones de la sal poco soluble, así que la llamamos **constante del producto de solubilidad** y la designamos con K_{ps}. Así pues,

$$K_{ps}(AgBr) = [Ag^+(ac)][Br^-(ac)]$$

Puesto que las concentraciones de los iones Ag^+ y Br^- son ambas 5.7×10^{-7} M cuando el bromuro de plata está en equilibrio con sus iones a 25 °C, podemos saber que K_{ps} a 25 °C es

$$K_{ps} = [5.7 \times 10^{-7}][5.7 \times 10^{-7}] = 3.2 \times 10^{-13}$$

En la tabla 16.4 y en el apéndice H se dan otros valores de K_{ps}.

En general, la expresión de equilibrio para la disolución de una sal poco soluble cuya fórmula general es A_xB_y es

$$A_xB_y(s) \rightleftharpoons x\, A^{n+}(ac) + y\, B^{m-}(ac)$$

Esto da la expresión general para K_{ps}:

$$K_{ps} = [A^{n+}]^x[B^{m-}]^y$$

TABLA 16.4 Valores de K_{ps} para algunas sales ligeramente solubles

Compuesto	K_{ps} a 25 °C
$AgBr$	3.3×10^{-13}
$AuBr$	5.0×10^{-17}
$AuBr_3$	4.0×10^{-36}
$CuBr$	5.3×10^{-9}
Hg_2Br_2*	1.3×10^{-22}
$PbBr_2$	6.3×10^{-6}
$AgCl$	1.8×10^{-10}
$AuCl$	2.0×10^{-23}
$AuCl_3$	3.2×10^{-25}
$CuCl$	1.9×10^{-7}
Hg_2Cl_2*	1.1×10^{-18}
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
AgI	1.5×10^{-13}
AuI	1.6×10^{-13}
AuI_3	1.0×10^{-46}
CuI	5.1×10^{-12}
Hg_2I_2*	4.5×10^{-29}
HgI_2	4.0×10^{-29}
PbI_2	8.7×10^{-9}
Ag_2SO_4	1.7×10^{-5}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
$PbSO_4$	1.8×10^{-8}
Hg_2SO_4*	6.8×10^{-7}
$SrSO_4$	2.8×10^{-7}

*Estos compuestos contienen el ion diatómico Hg_2^{2+}.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.3 Escritura de expresiones K_{ps}

Escriba las expresiones de K_{ps} para las siguientes sales poco solubles: (a) AuCl, (b) $PbBr_2$ y (c) Ag_2SO_4.

Respuesta (a) $K_{ps} = [Au^+][Cl^-]$ (b) $K_{ps} = [Pb^{2+}][Br^-]^2$ (c) $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$

Explicación

(a) La reacción de equilibrio para la solubilidad de AuCl en agua es

$$AuCl(s) \rightleftharpoons Au^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Puesto que la expresión de K_{ps} sólo contiene los iones solubles, elevados a los coeficientes de balanceo de la reacción de equilibrio, $K_{ps} = [Au^+][Cl^-]$.

(b) La reacción de equilibrio para la solubilidad de $PbBr_2$ en agua es

$$PbBr_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\, Br^-(ac)$$

En este ejemplo se producen dos iones Br^- por cada ion Pb^{2+}, así que su concentración se eleva a la segunda potencia en la expresión de K_{ps}, $K_{ps} = [Pb^{2+}][Br^-]^2$.

(c) La reacción de equilibrio para la solubilidad de Ag_2SO_4 en agua es

$$Ag_2SO_4(s) \rightleftharpoons 2\, Ag^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

Puesto que se producen dos iones Ag^+ por cada ion SO_4^{2-}, la expresión de K_{ps} se escribe como $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$.

Práctica de resolución de problemas 16.3

Escriba las expresiones de K_{ps} para las sales poco solubles CuBr, HgI_2 y $SrSO_4$.

Si conocemos la K_{ps} de una sal poco soluble, podemos estimar la solubilidad de la sal. Por ejemplo, la K_{ps} de $BaSO_4$ es 1.1×10^{-10} a 25 °C. La ecuación para la disolución de $BaSO_4$ es

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

K_{ps} sólo da un estimado de la solubilidad porque los iones sulfato reaccionan un poco con el agua en un proceso llamado hidrólisis. Por tanto, la concentración de iones sulfato es un poco menor que la predicha por la K_{ps} del $BaSO_4$, y la concentración de iones bario es un poco mayor.

Suponga que inicialmente tiene 1 L de agua pura y le agrega $BaSO_4$ sólido, permitiendo que se disuelva hasta llegarse al equilibrio. Según la ecuación, se producirá 1 mol de iones Ba^{2+} y 1 mol de iones SO_4^{2-} por cada mol de $BaSO_4$ que se disuelva. Por tanto, la concentración de Ba^{2+} o de SO_4^{2-} indica cuánto $BaSO_4$ se ha disuelto por litro. Si S representa la **solubilidad molar** (la solubilidad, en moles por litro) de $BaSO_4$, entonces $[Ba^{2+}]$ y $[SO_4^{2-}]$ deberán ser iguales a S en el equilibrio. Es útil escribir esta información en forma de tabla, como la que se muestra en seguida y otras que usamos en cálculos de equilibrio (⇐ *pág. 577*).

En esta tabla el signo +, como en +S, indica un aumento en la concentración.

	$BaSO_4(s) \rightleftharpoons$ **$Ba^{2+}(ac)$**	+ **$SO_4^{2-}(ac)$**
Concentración inicial	0	0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$+S$	$+S$
Concentración de equilibrio (mol/L)	S	S

La expresión de la constante de equilibrio derivada de la ecuación para la disolución de $BaSO_4$ es

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

Si sustituimos los valores de la tabla en la expresión para K_{ps} y despejamos S, la concentración de *equilibrio*, obtenemos

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (S)(S) = S^2$$

$$S = \sqrt{K_{ps}} = \sqrt{1.1\times10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Se estima que la solubilidad del $BaSO_4$ en agua pura a 25 °C es de 1.0×10^{-5} mol/L. Esto justifica su clasificación como compuesto iónico poco soluble.

Para obtener la solubilidad en gramos por litro (g/L) basta con multiplicar la solubilidad molar por la masa molar de $BaSO_4$.

$$\text{Solubilidad} = \left(\frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ mol de BaSO}_4}{\text{L}}\right)\left(\frac{233 \text{ g de BaSO}_4}{1 \text{ mol de BaSO}_4}\right) = 0.0023 \text{ g/L}$$

Ejercicio 16.6 Cálculo de la solubilidad a partir de K_{ps}

La K_{ps} de AgCl es de 1.8×10^{-10}. Calcule la solubilidad del AgCl. Exprese su resultado en mol/L y en g/L.

Si los iones de una expresión de K_{ps} no están en proporción 1:1, S debe expresarse de forma diferente. Por ejemplo, consideremos la solubilidad de PbI_2, $K_{ps} = 8.7 \times 10^{-9}$. Para la reacción

$$PbI_2(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + 2\ I^-(ac)$$

la ecuación balanceada nos dice que por cada S mol/L de $PbI_2(s)$ que se disuelve, se forman S mol/L de $Pb^{2+}(ac)$ y $2S$ mol/L de $I^-(ac)$.

Observe que en la tabla 2S aparece como el cambio en la concentración del ion I^- en la reacción.

	$PbI_2(s) \rightleftharpoons$ **$Pb^{2+}(ac)$**	+ **$2I^-(ac)$**
Concentración inicial (mol/L)	0	0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$+S$	$+2S$
Concentración de equilibrio (mol/L)	S	$2S$

La expresión de la constante de equilibrio de la ecuación para la disolución de PbI_2 es

$$K_{ps} = [Pb^{2+}][I^-]^2$$

Si sustituimos los valores de la tabla en la expresión de K_{ps} y despejamos S, obtenemos

$$K_{sp} = [Pb^{2+}][I^-]^2 = (S)(2S)^2 = 4\,S^3$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{sp}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{8.7 \times 10^{-9}}{4}} = 1.3 \times 10^{-3} \text{ mol de PbI}_2\text{/L}$$

Observe que la concentración de I^- se eleva al *cuadrado*. El término $\sqrt[3]{\frac{8.7 \times 10^{-9}}{4}}$ equivale a $\left(\frac{8.7 \times 10^{-9}}{4}\right)^{1/3}$

Para convertir esta solubilidad estimada a 25 °C de mol/L a g/L, multiplicamos la solubilidad molar por la masa molar de PbI_2.

$$\text{Solubilidad} = \left(\frac{1.3 \times 10^{-3} \text{ mol de PbI}_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{461.0 \text{ g de PbI}_2}{1 \text{ mol de PbI}_2}\right) = 0.60 \text{ g de PbI}_2\text{/L}$$

Ejercicio 16.7 Cálculo de la solubilidad a partir de K_{ps}

La K_{ps} de HgI_2 es 4.0×10^{-29}. Calcule la solubilidad de HgI_2. Exprese su resultado en mol/L y g/L.

En el caso de sales que tienen las mismas proporciones de iones, podemos usar los valores de K_{ps} para comparar solubilidades. Cuanto mayor sea K_{ps}, mayor será la solubilidad. Por ejemplo, AgCl, AgBr y AgI son todas sales 1:1. Sus valores de K_{ps} son

$$K_{ps}(\text{AgCl}) = 1.8 \times 10^{-10}$$
$$K_{ps}(\text{AgBr}) = 3.3 \times 10^{-13}$$
$$K_{ps}(\text{AgI}) = 1.5 \times 10^{-16}$$

así que la solubilidad de AgCl es mayor que la de AgBr, que a su vez es mayor que la de AgI. Estas solubilidades relativas pueden predecirse así porque para las sales 1:1 la relación entre la solubilidad, S, y K_{ps} es la misma, a saber, $S = \sqrt{K_{ps}}$. Sin embargo, no podemos basarnos únicamente en los valores de K_{ps} para comparar las solubilidades relativas que tienen diferentes proporciones iónicas (como AgCl y $PbCl_2$).

Ejercicio 16.8 Solubilidades relativas de compuestos a partir de sus valores de K_{ps}

¿Qué sustancia de la tabla 16.4 con la fórmula general MX_2 es menos soluble?

Solubilidad y el efecto del ion común

A menudo es deseable eliminar cierto ion de una solución formando un precipitado de uno de sus compuestos insolubles. Por ejemplo, el bario absorbe mucho los rayos X y por ello es muy eficaz para hacer visible el conducto intestinal cuando se toman radiografías. Sin embargo, los iones bario son muy tóxicos y no debe permitirse que se disuelvan en los líquidos corporales. Se puede usar el compuesto insoluble sulfato de bario como absorbente de rayos X, pero tanto el médico como el paciente querrán estar seguros de que no habrá cantidades dañinas de iones bario en solución.

Ya antes en esta misma sección estimamos la solubilidad del $BaSO_4$ en agua a 25 °C: 1.0×10^{-5} mol/L, lo que implica que la concentración de iones Ba^{2+} sería también de 1.0×10^{-5} M. Podemos reducir aún más la concentración de los iones Ba^{2+} añadiendo una sal de sulfato soluble, como Na_2SO_4. La solubilidad del $BaSO_4$ se reduce a causa del aumento en la concentración del ion SO_4^{2-}, que está presente tanto en $BaSO_4$ como Na_2SO_4. Decimos que aquí el sulfato es un "ion común" porque es común a las dos sustancias disueltas. Tal desplazamiento de un equilibrio cuando hay más de una fuente de uno de los iones del producto se llama **efecto del ion común,** y puede interpretarse con base en el principio de Le Chatelier. Consideremos el equilibrio de solubilidad

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

Cuando se agrega un poco de solución de Na_2SO_4 a una solución saturada de $BaSO_4$, la concentración del ion SO_4^{2-} aumenta, y esto hace que el equilibrio se desplace para compensar el efecto del cambio. Para consumir algunos de los iones sulfato añadidos, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y consume algunos de los iones Ba^{2+} en solución. El resultado es que la solubilidad de la sal se reduce en presencia del ion común.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.4 Efecto del ion común

La solubilidad de AgCl en agua pura es de 1.3×10^{-5} mol/L. Si coloca un poco de AgCl en una solución de NaCl 0.55 M, ¿qué masa de AgCl se disolverá por litro de esta solución? K_{ps} de AgCl es 1.8×10^{-10}.

Respuesta Aproximadamente 4.7×10^{-8} g de AgCl/L

Explicación La solubilidad de AgCl, S, es igual a la concentración del ion plata $[Ag^+]$ en el equilibrio. En agua que contiene el ion común Cl^-, el valor de S debe ser menor que el que tendría en agua pura a causa del efecto del ion común.

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Si el AgCl(s) se disolviera en agua *pura*, S sería igual tanto a $[Ag^+]$ como a $[Cl^-]$ porque no hay otra fuente de ion cloruro. Sin embargo, en agua salada que contiene el ion común Cl^-, S sólo es igual a $[Ag^+]$ porque el Cl^- proviene de dos fuentes: el AgCl y el NaCl. Puesto que el NaCl es una sal soluble, proviene mucho más Cl^- del NaCl que del AgCl. Por tanto, S, deberá tener un valor menor que en agua pura a causa del efecto del ion común sobre el equilibrio.

La tabla que sigue muestra las concentraciones de Ag^+ y Cl^- cuando se alcanza el equilibrio en presencia de Cl^- extra.

	$AgCl(s) \rightleftharpoons$ $Ag^+(ac)$	+ $Cl^-(ac)$
Concentración inicial (mol/L)	0	0.55
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$+S$	$+S$
Concentración de equilibrio (mol/L)	S	$S + 0.55$

La concentración total de ion cloruro en el equilibrio es la cantidad que proviene del AgCl (igual a S) *más* lo que ya estaba ahí (0.55 M) por el NaCl.

Si usamos las concentraciones de equilibrio de la tabla tenemos

$$K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10} = [Ag^+][Cl^-] = (S)(S + 0.55)$$

que puede reacomodarse así:

$$S^2 + 0.55\,S - K_{ps} = 0$$

La forma más fácil de resolver una ecuación como ésta es hacer la aproximación de que S es *muy* pequeña en comparación con 0.55; es decir, la respuesta será aproximadamente la misma si suponemos que $(S + 0.55) \approx 0.55$. Este supuesto es muy razonable porque sabemos que la solubilidad es de 1.3×10^{-5} mol/L *sin* el ion común Cl^-, y que será aún menor en presencia del Cl^- extra. Por tanto,

$$(S)\ (S + 0.55) \approx (S)(0.55) = K_{ps}$$

o sea

$$K_{ps} = (S)(0.55)$$

Y si despejamos S obtenemos

$$S = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{0.55} = 3.3 \times 10^{-10}\ \text{M} = [Ag^+]$$

Por tanto, $[Ag^+]$, que es igual a S, es aproximadamente 3.3×10^{-10} mol/L. Con base en la masa molar de AgCl, 143.3 g/mol, la solubilidad en g/L es

$$S = \left(\frac{3.3 \times 10^{-10}\ \text{mol de AgCl}}{\text{L}}\right)\left(\frac{143.3\ \text{g de AgCl}}{\text{mol de AgCl}}\right) = 4.7 \times 10^{-8}\ \text{g de AgCl/L}$$

Como predice el principio de Le Chatelier, la solubilidad de AgCl en presencia de Cl^- adicional, un ion común al equilibrio, es obviamente menor (3.3×10^{-10} M) que en agua pura (1.3×10^{-5} M).

Como paso final, verifiquemos la aproximación que hicimos. Para ello, sustituimos el valor aproximado de S en la expresión exacta $K_{ps} = (S)(S + 0.55)$. Entonces, si el producto $(S)(S + 0.55)$ es igual al valor dado para K_{ps}, la aproximación será válida.

$$K_{ps} = (S)(S + 0.55) = (3.3 \times 10^{-10})(3.3 \times 10^{-10} + 0.55) \sim 1.8 \times 10^{-10}$$

(Podemos obtener una solución más exacta de este problema por el método de aproximaciones sucesivas o utilizando S en la ecuación cuadrática que se describe en el apéndice B.4 y que se usó en el ejemplo 13.4, (← *pág. 585*). Si se usa la fórmula cuadrática, la respuesta es la misma que la que obtuvimos con nuestra aproximación, hasta dos cifras significativas.

Práctica de resolución de problemas 16.4

Calcule la solubilidad de $PbCl_2$ a 25 °C en una solución de NaCl 0.50 M.

El problema de desafío conceptual PC-16.A al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejercicio 16.9 **¿Y si agregamos más sólido?**

¿Qué pasa con el equilibrio si se añade más AgCl sólido a una solución saturada con iones Ag^+ y Cl^-?

16.5 COMPOSICIÓN DE SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS

Incluso el agua que se considera potable contiene concentraciones muy bajas de numerosos solutos disueltos. El plomo es un ejemplo. Se trata de un metal muy común que tiene propiedades tóxicas, y muchos de sus compuestos son solubles hasta cier-

to punto en agua. Por lo regular, la concentración de plomo disuelto en agua es muy baja, pero aun así podría ser suficiente para causarnos daños. Para resolver el problema de los solutos indeseables como plomo, mercurio, selenio, iones nitrato e incluso compuestos orgánicos en el agua potable es necesario conocer las unidades que se usan para expresar la composición de las soluciones diluidas. Estas unidades también son útiles para describir las concentraciones de solutos en otros tipos de soluciones, como la sangre, por ejemplo.

La **fracción de masa** de un soluto es la fracción de la masa total de la solución que corresponde al soluto. Es decir, dividimos la masa de un solo soluto entre la masa total de todos los solutos y el disolvente. La fracción de masa se expresa comúnmente como un porcentaje y se llama **porcentaje por peso,** que es la fracción de masa multiplicada por 100%. Esto es igual al número de gramos de soluto por 100 g de solución. Por ejemplo, la fracción de masa de A en una solución que contiene los solutos A y B disueltos en el disolvente C es

$$\text{Fracción de masa de A} = \frac{\text{masa del soluto A}}{\text{masa del soluto A} + \text{masa del soluto B} + \text{masa del disolvente C}}$$

$$\text{Porcentaje por peso de A} = \text{fracción de masa de A} \times 100\% = \frac{\text{número de gramos del soluto A}}{100 \text{ g de solución}}$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.5 Fracción de masa/porcentaje por peso

En medicina se usan mucho soluciones salinas estériles que contienen NaCl en agua. Calcule el porcentaje por peso de NaCl en una solución que se prepara disolviendo 4.6 g de NaCl en 500 g de agua pura.

Respuesta 0.91%

Explicación Utilizando las definiciones de fracción de masa y porcentaje por peso tenemos

$$\text{Fracción de masa de NaCl} = \frac{4.6 \text{ g de NaCl}}{4.6 \text{ g de NaCl} + 500. \text{ g de } H_2O} = 0.0091$$

$$\text{Porcentaje por peso de NaCl} = \text{fracción de masa de NaCl} \times 100\% = 0.0091 \times 100\% = 0.91\%$$

Práctica de resolución de problemas 16.5

Calcule el porcentaje por peso de glucosa en una solución que contiene 21.5 g de glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en 750. g de agua pura.

Para expresar la fracción de masa como partes por millón, multiplíquela por 1,000,000 ppm. Esto facilita la manipulación de números muy pequeños.

Las fracciones de masa de soluciones muy diluidas a menudo se expresan en **partes por millón** (abreviado ppm). Una parte por millón equivale a un gramo de soluto en un millón de gramos de solución, o un miligramo de soluto en mil gramos de solución (1 mg/kg). En el caso de fracciones de masa aún más pequeñas, suelen usarse **partes por mil millones** (ppmm) y **partes por billón** (ppb). Como sus nombres implican, podemos convertir una fracción de masa en partes por mil millones multiplicando por 1,000,000,000 ppmm (10^9 ppmm), y a partes por billón multiplicando por 1,000,000,000,000 ppb (10^{12} ppb).

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.6 Fracción de masa

Se determina que una muestra de agua contiene 0.010 ppm (10 ppmm) de plomo. ¿Qué masa de plomo hay en un litro de esta solución? (Suponga que la densidad de la solución es de 1.0 g/mL.)

Respuesta 10. μg/L

Explicación Puesto que la solución es casi exclusivamente agua, su densidad es igual a la de ésta, es decir, 1.0 g/mL, así que 1 L de solución tiene una masa de 1.0×10^3 g. La masa de plomo en esta muestra de 1 L puede calcularse a partir de la fracción de masa, expresada como un cociente de gramos de plomo entre 10^6 g de agua.

$$\text{Masa de Pb en 1 L} = \left(\frac{0.010 \text{ g de Pb}}{1 \times 10^6 \text{ g de solución}}\right)\left(\frac{1.0 \times 10^3 \text{ g de solución}}{\text{L de solución}}\right) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ de g de Pb/L de sol.}$$

Esta concentración también puede expresarse en microgramos por litro:

$$\text{Masa de Pb en 1 L} = \left(\frac{1.0 \times 10^{-5} \text{ g de Pb}}{\text{L}}\right)\left(\frac{1 \ \mu\text{g}}{1 \times 10^{-6} \text{ g}}\right) = 10. \ \mu\text{g de Pb/L}$$

Así, una fracción de masa de 10 ppmm corresponde a una concentración de 10 μg por litro de solución.

Recuerde que 1 μg (microgramo) = 10^{-6} g; 1 mg (miligramo) = 10^{-3} g = 1000 μg.

Práctica de resolución de problemas 16.6

El agua potable a menudo contiene pequeñas concentraciones de selenio (Se). Si una muestra de agua contiene 30 ppmm de Se, ¿cuántos microgramos de Se están presentes en 100 mL de esta agua?

El problema de desafío conceptual PC-16-B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejercicio 16.10 Mercurio en el lago Michigan (EU)

Se determina que una muestra de 1.0 kg de agua del lago Michigan contiene 8.7 ng (8.7×10^{-9} g) de mercurio. Calcule la fracción de masa del mercurio en el agua en ppmm y en ppb.

Plomo en el agua potable

Las concentraciones de plomo en el entorno suelen ser del orden de partes por mil millones. En el caso de soluciones líquidas, las concentraciones suelen informarse en microgramos por litro (que corresponde a ppmm, como acabamos de ver); para los sólidos, 1 μg/kg corresponde a 1 ppb. Hay iones plomo presentes en algunos alimentos (hasta 100-300 μg/kg), bebidas (hasta 20-30 μg/L), abastos públicos de agua (hasta 100 μg/L, por las tuberías y muebles de baño sellados con plomo) y hasta en el aire (hasta 2.5 μg/m^3 por compuestos de plomo que todavía emiten los automóviles en algunos países). Con tantas fuentes y contactos cada día, es obvio que el organismo debe contar con algún mecanismo para librarse del plomo. Si no, ¡todos habríamos muerto envenenados hace mucho tiempo!

En el auge del Imperio romano, la producción mundial de plomo era de unos 80,000 toneladas anuales. Hoy día es de unos 3 millones de toneladas al año. El plomo se usó por primera vez para las tuberías de agua en la antigua Roma, y de su nombre se deriva el término de *plomero*.

El plomo del escape de automóviles que se emitió hace décadas aún puede llegar al aire cuando suelos que contienen ese plomo se vuelven polvo y flotan en el aire.

Una persona normal puede excretar unos 230 μg de plomo al día por los riñones y el conducto intestinal. La ingestión diaria normalmente debe ser menor; si no, habría acumulación de plomo. En el organismo, el plomo puede acumularse en las células óseas, donde actúa sobre la médula ósea. En los tejidos se comporta como otros metales pesados tóxicos (por ejemplo, mercurio y arsénico): reacciona con los *grupos sulfhidrilo* (—SH) de las proteínas. Las enzimas, que catalizan reacciones en el cuerpo, son proteínas. Si una enzima que contiene un grupo —SH se une a un ion de metal pesado como Pb^{2+}, es muy probable que deje de funcionar. El plomo, al igual que el mercurio y el arsénico, puede afectar también el sistema nervioso central al unirse a diversos sitios activos de los nervios.

A menos que sean excepcionalmente insolubles, las sales de plomo siempre son tóxicas. El plomo metálico puede absorberse a través de la piel porque reacciona con ácidos débiles del sudor y se disuelve. Ha habido casos de envenenamiento con plomo por la manipulación recurrente de papel de plomo, balas y otros objetos de plomo.

Ejercicio 16.11 Plomo en el agua

Si la concentración de iones Pb^{2+} medida en agua de la llave es de 0.025 ppm, ¿cuántos litros de esta agua contendrán 100.0 μg de Pb?

16.6 AGUA LIMPIA Y CONTAMINADA

El agua solobre contiene sales disueltas pero en menor concentración que en el agua de mar.

El agua es la sustancia más abundante en la superficie terrestre. Los océanos cubren el 72% de la Tierra y contienen el 97.2% del agua del planeta. El resto está en los glaciares (2.16%), lagos y ríos (0.0197%), mantos freáticos (0.61%), pozos de salmueras y aguas salobres (0.01%) y la atmósfera (0.001%) (Figura 16.15). El agua también es un componente importante de todos los seres vivos. Por ejemplo, el contenido de agua de un ser humano adulto es del 70%; más o menos la misma proporción que en la superficie terrestre.

Los contaminantes del agua son preocupantes porque el agua es muy importante para la vida del planeta. El agua que no es apropiada para beber, lavar, irrigación o uso industrial está contaminada. Los cuerpos de agua naturales como lagos, ríos y bahías de agua salada que ya no pueden mantener poblaciones normales de microorganismos, peces o aves también se describen como contaminadas. Los contaminantes pueden ser una temperatura elevada, radioisótopos, iones metálicos o compuestos orgánicos tóxicos, ácidos, álcalis, partículas coloidales como el cieno, o nutrimentos vegetales que causan un crecimiento excesivo de microorganismos acuáticos. El agua apropiada para algunos usos podría considerarse inadecuada para otros y por tanto contaminada. Las actividades humanas como la industrialización y la urbanización causan una importante contaminación del agua, pero la extracción natural de iones metálicos de los suelos, de sustancias orgánicas de materia animal o vegetal en descomposición, desechos animales y erosión de suelos también contaminan agua que antes estaba limpia.

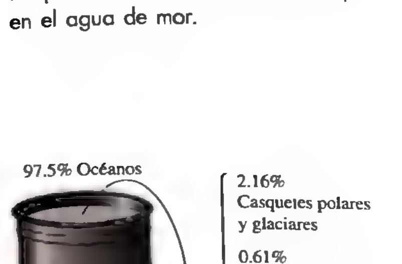


Figura 16.15 El abasto de agua. Del 2.5% de agua dulce, menos del 1% está disponible como agua freática o superficial para uso humano.

Al aumentar la contaminación del agua por las actividades humanas, diversos gobiernos federales, estatales y locales han aprobado leyes diseñadas para mantener el agua limpia y reducir la contaminación. La Agencia de Protección Ambiental (EPA) de Estados Unidos fija límites para los contaminantes del agua potable y exige vigilar continuamente los suministros de agua municipales. En la tabla 16.5 se dan ejemplos de tales límites.

TABLA 16.5 Algunos niveles máximos de contaminantes (MCL in mg/L = ppm) en agua potable permitidos por la EPA

Metales		No metales		Compuestos orgánicos volátiles		Herbicidas, plaguicidas PCB	
Arsénico	0.050	Fluoruro	4.00	Benceno	0.005	Clordano	0.002
Berilio	0.004	Nitrato	10.00	Tetracloruro de carbono	0.005	Diquat	0.02
Cadmio	0.005	Nitrito	1.00	Cloruro de vinilo	0.002	Endrín	0.0002
Cromo	0.100			Tricloroetileno	0.005	Heptaclor	0.0004
Cobre	1.300			Hexaclorobenceno	0.001	Lindano	0.0002
Plomo	0.015			*p*-Diclorobenceno	0.075	PCB	0.0005
Selenio	0.050			Estireno	0.100	2,4,5-TP (Silvex)	0.050
				Toluenos	1.000	Aldicarb	0.003
						Dibromuro de etileno	0.00005

Ejercicio 16.12 Cálculo de berilio consumido

Calcule la masa de berilio que ingiere cada día un adulto que bebe 3 L de agua con la concentración máxima permitida de berilio dada en la tabla 16.5.

Ejercicio 16.13 Estimación de la toxicidad de contaminantes del agua

Utilizando la tabla 16.5, identifique los metales, no metales, compuestos orgánicos volátiles y plaguicidas, herbicidas y PCB que son más tóxicos para los seres humanos.

DBO: demanda bioquímica de oxígeno

Los procesos industriales y los organismos que viven en o cerca de cuerpos de agua continuamente liberan sustancias orgánicas hacia las aguas superficiales. Esas sustancias tarde o temprano llegan a las aguas freáticas y a los océanos. Las bacterias y otros microorganismos transforman las sustancias orgánicas (que consisten principalmente en átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) en compuestos más simples, pero al hacerlo utilizan oxígeno para metabolizar los compuestos orgánicos que son su alimento. La cantidad de oxígeno requerida para oxidar una cantidad dada de material orgánico se denomina **demanda bioquímica de oxígeno (DBO).** Si hay suficiente oxígeno, la temperatura es moderada y pasa suficiente tiempo, los microorganismos convierten enormes cantidades de materia orgánica en CO_2, H_2O y NO_3^- o N_2.

Las aguas muy contaminadas suelen tener una concentración elevada de materia orgánica, así que tienen una gran demanda bioquímica de oxígeno. Cuando se introducen sustancias orgánicas como detergentes, aceites para cocinar, residuos de alimentos y desechos humanos en un río, la DBO aumenta abruptamente y la concentración de oxígeno disuelto baja, como se aprecia en la figura 16.16. En casos extremos se requiere más oxígeno del que puede entrar desde el aire, y los peces y otros organismos de aguas dulces no pueden sobrevivir. Las bacterias aerobias (las que requieren oxígeno para el proceso de descomposición) también mueren. La muerte de estos organismos produce aún más materia orgánica sin vida, y la DBO se va hasta las nubes. Por fortuna, la Naturaleza tiene un sistema de respaldo para tales situaciones. Un nuevo grupo de microorganismos, las bacterias anaerobias, toman oxígeno de compuestos oxigenados para convertir la materia orgánica en CO_2 y H_2O, y también convierten el nitrógeno orgánico y los nitratos en nitrógeno elemental.

Las bacterias anaeróbicas causan la descomposición de la materia orgánica en ausencia de oxígeno; producen gases malolientes como el H_2S en un proceso llamada putrefacción.

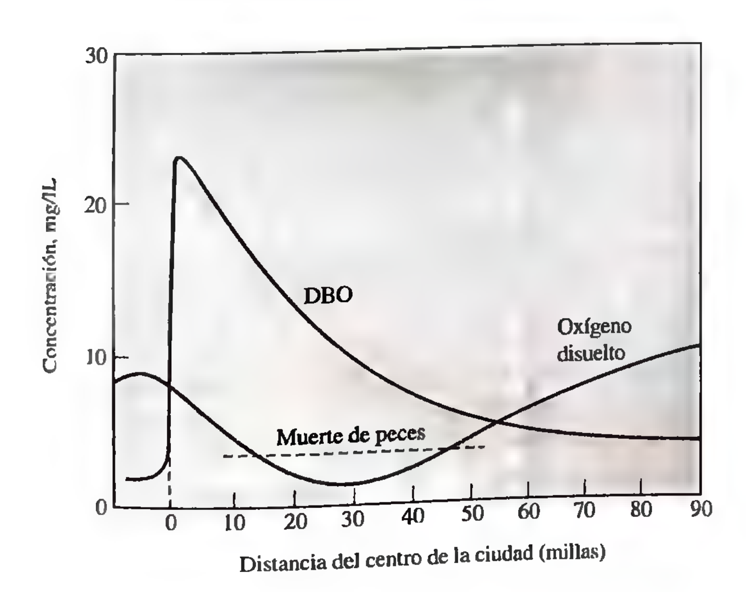


Figura 16.16 Contenido de oxígeno y nutrimentos oxidables (DBO). A medida que las aguas negras de una ciudad se introducen en un río con un caudal de 750 gal/s, la DBO se eleva drásticamente. Observe que tienen que pasar unas 90 millas para que el río recupere su contenido de oxígeno normal.

El problema de desafío conceptual PC-16.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Una sustancia es **biodegradable** si los microorganismos pueden descomponerla. Algunos compuestos orgánicos son **no biodegradables,** quizá porque sus estructuras impiden que los microorganismos las usen como alimento, o porque son tan tóxicas que matan a los microorganismos. Resulta interesante que algunos microorganismos pueden "comer" ciertas sustancias altamente tóxicas.

Los valores de DBO pueden reducirse considerablemente utilizando oxígeno u ozono, o ambos, para tratar los desechos industriales y las aguas negras antes de verterlos en un cuerpo de agua. Muchos procesos de limpieza comerciales, tanto en uso como en desarrollo, se basan en este tipo de "combustión" de residuos orgánicos. Otra ventaja de tratar las aguas de desecho con oxígeno es que parte del material no biodegradable se vuelve biodegradable como resultado de la oxidación parcial.

Una forma de determinar el grado de contaminación orgánica en una muestra de agua es medir la DBO. Por lo regular, un volumen conocido del agua contaminada se diluye con un volumen conocido de solución de cloruro de sodio estandarizada que tiene un contenido de oxígeno conocido. Después de agregar algunas bacterias, la mezcla se guarda en una botella cerrada a 20 °C durante 15 días. (El cierre de la botella impide que se disuelva oxígeno adicional en la solución mientras la reacción consume O_2.) Después de este tiempo, la cantidad de oxígeno que se consumió se toma como la demanda bioquímica de oxígeno.

Por ejemplo, suponga que un arroyo (a 20 °C) contiene 10. ppm por peso (apenas 0.0010%) de un contaminante orgánico con fórmula $C_6H_{10}O_5$. ¿Qué demanda bioquímica de oxígeno causa este contaminante?

La masa de $C_6H_{10}O_5$ presente en 1 L de esta agua es

$$\left(\frac{1.0\text{ g de }C_6H_{10}O_5}{10^6\text{ g de }H_2O}\right)\left(\frac{1000\text{ g de }H_2O}{1\text{ L}}\right) = 0.010\text{ g}$$

Para transformar este contaminante en CO_2 y H_2O, las bacterias presentes consumirían oxígeno según la ecuación

$$\underset{\text{contaminante}}{C_6H_{10}O_5(ac)} + 6\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO_2(g) + 5\,H_2O(\ell)$$

La concentración de $C_6H_{10}O_5$ en moles por litro es

$$\text{Concentración de }C_6H_{10}O_5 = \left(\frac{0.010\text{ g de }C_6H_{10}O_5}{\text{L}}\right)\left(\frac{1\text{ mol de }C_6H_{10}O_5}{162\text{ g de }C_6H_{10}O_5}\right)$$

$$= \frac{6.2\times10^{-5}\text{ mol de }C_6H_{10}O_5}{\text{L}}$$

El uso del factor estequiométrico de la ecuación balanceada *(⇐ pág. 180)* nos da la concentración de oxígeno requerida y la masa correspondiente.

$$\text{Concentración de }O_2\text{ requerida} = \left(\frac{6.2\times10^{-5}\text{ mol de }C_6H_{10}O_5}{\text{L}}\right)\left(\frac{6\text{ mol de }O_2}{1\text{ mol de }C_6H_{10}O_5}\right)$$

$$= \frac{3.7\times10^{-4}\text{ mol de }C_2}{\text{L}}$$

$$\text{Masa de }O_2\text{ requerida por litro} = \left(\frac{3.7\times10^{-4}\text{ mol de }C_2}{\text{L}}\right)\left(\frac{32.0\text{ g de }O_2}{1\text{ mol de }O_2}\right)$$

$$= 0.012\text{ g de }O_2/\text{L}$$

Niveles de DBO característicos (g de O_2/L):

Aguas negras municipales no tratadas	0.1–0.4
Escurrimientos de establos	0.1–10
Desechos del procesamiento de alimentos	0.1–10

La demanda bioquímica de oxígeno de este arroyo es de 0.012 g de O_2/L. Sin embargo, esta concentración es mayor que la solubilidad del O_2 en agua a 20 °C *(⇐ pág. 725, Tabla 16.3).* Incluso si se disuelve más oxígeno en el litro de agua durante la oxidación del contaminante, es muy probable que la concentración de oxígeno disuelto en cualquier instante dado sea menor que la necesaria para mantener la vida acuática. En el peor de los casos, se consumirá todo el oxígeno, es decir, el O_2 se convertirá en el reactivo limitante *(⇐ pág. 186),* y quedará algo de $C_6H_{10}O_5$ hasta que más oxígeno pueda disolverse en el agua.

Ejercicio 16.14 Cálculo de DBO

Calcule la DBO de 1000. mL de agua a 10 °C que contiene 2.5 ppm de un contaminante con fórmula C_2H_6O. Exprese la respuesta en gramos de O_2. ¿Este valor es mayor o menor que la solubilidad del O_2 en agua a esta temperatura? Explique las consecuencias de este valor.

Ejercicio 16.15 Estimación de consecuencias ambientales

¿Qué situación ambiental hipotética sería mejor? Agua que contiene 10 ppm de compuestos orgánicos disueltos a 22 °C o agua con la misma concentración de materia orgánica disuelta a 15 °C? Explique su respuesta.

Impacto de desechos industriales y domésticos sobre la calidad del agua

La industria produce una amplia gama de desechos junto con sus productos deseados, y lo mismo hacen nuestras actividades cotidianas. En otros tiempos se consideró recomendable colocar todos los desechos en rellenos sanitarios, pero muchos de los compuestos que contienen se disuelven parcialmente por la lluvia y se filtran hasta las aguas freáticas, causando una contaminación grave de los suministros de agua. Hoy día, los desechos industriales peligrosos deben colocarse en rellenos sanitarios seguros, incinerarse o bien tratarse de modo que dejen de ser peligrosos. Los rellenos seguros suelen tener forros de plástico para evitar la filtración (Figura 16.17), se construyen sobre una gruesa capa de arcilla impermeable y cuentan con pozos de monitoreo a intervalos cuidadosamente calculados para detectar cualesquier fugas.

A menudo no pensamos en lo que tiramos, ni en cómo nuestros desperdicios domésticos pueden afectar las aguas freáticas, lagos, ríos y litorales. En la tabla 16.6 (pág. 738) se enumeran algunos productos caseros comunes y los tipos de sustancias que contienen. El grueso de estos desperdicios sigue colocándose en rellenos municipales. Cuando esto sucede nosotros, como consumidores de productos industriales, estamos introduciendo en nuestras aguas freáticas las mismas sustancias que se obliga a la industria a limpiar. Sin embargo, para los hogares es más problemático disponer de las sustancias peligrosas que para la industria. Aunque muchas ciudades tienen programas de reciclaje para vidrio, papel, metales y plásticos, pocas comunidades toman medidas para recoger los desechos químicos por separado de la basura ordinaria, la cual en su mayor parte se coloca en rellenos sanitarios.

Nunca deben verterse desechos químicos directamente en el suelo. Tarde o temprano llegarán a un cuerpo de agua natural o a un manto freático.

(a)

(b)

Figura 16.17 Forros plásticos, obligatorios para todos los rellenos sanitarios. (a) Este relleno sanitario en construcción tendrá una capacidad de millones de metros cúbicos de desecho cuando esté terminado. (b) El grueso plástico se sella para que los contaminantes no se filtren hacia los mantos freáticos.

TABLA 16.6 Algunos desechos caseros peligrosos comunes y la forma recomendada de deshacerse de ellos

Tipo de producto	Ingredientes dañinos	Disposición[1]
Insecticidas rociados	Plaguicidas, disolventes orgánicos	Especial
Limpiador de hornos	Bases fuertes	Drenaje
Limpiador de baños	Ácidos o bases fuertes	Drenaje
Pulimento para muebles	Disolventes orgánicos	Especial
Latas de aerosol (vacías)	Disolventes, propelentes	Basura
Remov. de esmalte de uñas	Disolventes orgánicos	Especial
Esmalte de uñas	Disolventes	Basura
Anticongelante	Disolventes orgánicos, metales	Especial
Insecticidas	Plaguicidas, disolventes	Especial
Batería de automóvil	Ácido sulfúrico, plomo	Especial
Medicina (caduca)	Compuestos orgánicos	Drenaje
Pintura (látex)	Polímeros orgánicos	Drenaje
Gasolina	Disolventes orgánicos	Especial
Aceite para motores	Compuestos orgánicos, metales	Especial
Limpiacaños	Bases fuertes	Drenaje
Betún para calzado	Ceras, disolventes	Basura
Pinturas (de aceite)	Disolventes orgánicos	Especial
Baterías de mercurio	Mercurio	Especial
Bolitas de naftalina	Compuestos orgánicos clorados	Especial
Baterías	Metales pesados como Hg	Especial

[1]Especial: Disposición profesional como desecho peligroso. Drenaje: Disposición por el caño de la cocina o el baño. Basura: Tratar como basura normal: no daña las aguas freáticas. Por desgracia, en casi todas las casas los desechos marcados como especiales se tratan como basura normal, y pueden contaminar los mantos freáticos.

Fuente: "Household Hazardous Waste: What You Should and Shouldn't Do", Water Pollution Control Federation.

El reciclaje de materiales como vidrio, papel, metales y plásticos ayuda a ahorrar recursos energéticos y materias primas. El reciclaje también ahorra el valioso espacio para rellenos sanitarios y evita que algunas sustancias que podrían ser perjudiciales lleguen a los mantos freáticos.

La EPA estima que cada año se vierten 350 millones de galones de aceite de desecho en el suelo o en el drenaje. Esto es 35 veces más hidrocarburos que los derramados por el Exxon Valdez en Alaska.

El costo de disponer de una tonelada de basura ordinaria es de unos 27 dólares, pero la disposición correcta de los desechos peligrosos cuesta 1000 dólares por tonelada.

¿Cómo podemos deshacernos de los residuos caseros peligrosos sin poner en mayor peligro nuestro abasto de agua? Podemos pedir a las autoridades locales que creen sitios especiales para disponer de tales desechos. En algunas ciudades de Estados Unidos y Europa, camiones especiales recogen pinturas, aceite, baterías y otros productos de desperdicio. Cada vez más comunidades establecen días para disposición de desechos peligrosos en los que los ciudadanos pueden llevar materiales a un punto central. Otra estrategia es considerar el potencial para contaminar de los productos cuando decidimos qué comprar. Por ejemplo, las baterías alcalinas a menudo son tan apropiadas como las de mercurio (vea la sección 18.7), pero sus ingredientes son menos tóxicos. Cuando cambie el aceite de un automóvil, hágalo en un taller que disponga de manera apropiada del aceite usado.

16.7 IMPUREZAS NATURALES DEL AGUA: AGUA DURA

La presencia de Ca^{2+}, Mg^{2+}, Fe^{3+} o Mn^{2+} imparte "dureza" a las aguas. La dureza del agua es indeseable porque (1) hace que se formen precipitados (llamados sarro) en calderas y sistemas de agua caliente; (2) hace que el jabón forme natas insolubles (esta reacción no ocurre con algunos detergentes sintéticos; vea la sección 16.12); y (3) confiere un sabor desagradable al agua.

La dureza debida a iones calcio o magnesio es el resultado del escurrimiento de agua que contiene dióxido de carbono a través de piedra caliza o dolomita (⇐ *pág. 143*):

$$CaCO_3(s) + CO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ HCO_3^-(ac)$$

piedra caliza

$$CaCO_3 \cdot MgCO_3(s) + 2\ CO_2(g) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow$$

dolomita

$$Ca^{2+}(ac) + Mg^{2+}(ac) + 4\ HCO_3^-(ac)$$

Esta agua dura puede ablandarse eliminando dichos iones. Los principales métodos de ablandamiento son (1) el proceso de cal-sosa y (2) los procesos de intercambio iónico.

El proceso de cal-sosa funciona porque el carbonato de calcio ($CaCO_3$) es mucho menos soluble que el bicarbonato de calcio ($Ca(HCO_3)_2$), y el hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$) es mucho menos soluble que el bicarbonato de magnesio ($Mg(HCO_3)_2$). En este proceso, se añaden cal apagada [$Ca(OH)_2$] y sosa (Na_2CO_3) al agua. Ocurren varias reacciones que pueden resumirse así:

En agua dura **Añadido**

$$HCO_3^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CO_3^{2-}(ac) + H_2O(\ell)$$

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

$$Mg^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$$

Agua blanda: < 65 mg de iones metálicos/gal
Ligeramente dura: 65–228 mg
Moderadamente dura: 228–455 mg
Dura: 455–682 mg
Muy dura: > 682 mg

Para las personas que deben consumir poco sodio, el agua tratada con cal y sosa podría representar una ingestión diaria de sodio excesiva.

El resultado global del proceso de cal-sosa es precipitar casi todos los iones calcio y magnesio y dejar iones sodio en su lugar.

El hierro presente como Fe^{2+} y el manganeso presente como Mn^{2+} pueden eliminarse del agua por oxidación con aire (aireación) a estados de oxidación superiores. Si el agua es neutral o ligeramente alcalina (sea naturalmente o por la adición de cal), se producen los compuestos insolubles $Fe(OH)_3$ y $MnO_2(H_2O)_x$ que precipitan de la solución.

El intercambio iónico es otra forma de eliminar iones que endurecen el agua. Una resina de intercambio catiónico reemplaza iones que endurecen el agua por iones H^+ o Na^+. Las unidades caseras de tratamiento de aguas por intercambio iónico sustituyen los iones endurecedores por iones Na^+. La resina de intercambio es un polímero que contiene muchos grupos funcionales $—SO_3^{1-}$ con carga negativa unidos a iones H^+ o Na^+. Estos grupos $—SO_3^{1-}$ pierden sus iones H^+ o Na^+ cuando iones positivos más grandes como Mg^{2+} y Ca^{2+} pasan cerca. Mientras el agua dura fluye a través de la resina, el proceso se repite muchas veces y el resultado es agua que contiene iones H^+ y Na^+ en lugar de Mg^{2+} y Ca^{2+}. Se requieren dos grupos $—SO_3H$ por cada ion 2+ que se elimina de la solución, y también se producen dos iones H^+ o Na^+ por cada ion 2+ eliminado. Si los iones reemplazados son H^+, la solución resultante es un poco más ácida.

$$(\text{Polímero}-SO_3H)_2 + Ca^{2+}\ (\text{o}\ Mg^{2+}) \longrightarrow (\text{Polímero}-SO_3)_2Ca + 2\ H^+$$

Si la resina contenía iones Na^+, la concentración de Na^+ en el agua aumenta al eliminarse los iones endurecedores.

$$(\text{Polímero}-SO_3Na)_2 + Ca^{2+}\ (\text{o}\ Mg^{2+}) \longrightarrow (\text{Polímero}-SO_3)_2Ca + 2\ Na^+$$

Una resina de intercambio iónico así utilizada se saturará cuando todos sus grupos $—SO_3H$ o SO_3Na hayan perdido sus iones 1+. La resina puede regenerarse tratándola con una solución ácida o una que contenga una concentración alta de alguna sal de sodio disuelta como NaCl, lo que revierte la reacción anterior.

La producción de agua blanda para uso doméstico por intercambio iónico ha dado origen a un acalorado debate médico durante las últimas dos décadas. Depen-

diendo del método de intercambio iónico empleado, el agua blanda será ligeramente ácida o contendrá iones Na^+. Se ha vinculado un mayor consumo de Na^+ con las enfermedades cardiacas. Además, el agua blanda ácida podría atacar más los tubos, juntas y aditamentos metálicos que el agua neutral. Si los tubos y juntas contienen plomo, podría entrar Pb^{2+} en el agua. Una forma de resolver ambos problemas sin tener que usar más jabón al lavar sería beber sólo agua naturalmente dura y lavar la ropa con agua blanda. Muchas casas tienen tuberías que alimentan agua no ablandada al fregadero de la cocina.

16.8 PURIFICACIÓN DE AGUAS DE DESECHO MUNICIPALES

Las aguas negras incluyen todo lo que fluye de los fregaderos, tinas, lavadoras y retretes de nuestros hogares, fábricas y edificios públicos. No incluye las aguas de desecho tratadas aparte por las instalaciones industriales.

Los primeros sistemas de alcantarillado municipales hacían poco más que canalizar las aguas de desecho a ríos y arroyos donde se esperaba que los procesos de purificación naturales limpiaran el agua para los siguientes usuarios corriente abajo. Hoy día, en cambio, las aguas negras se tratan con una combinación de métodos que pueden dejar el agua casi tan limpia como las aguas naturales en las que se descarga. La primera etapa del tratamiento de aguas de desecho, conocida como tratamiento *primario*, copia dos métodos de purificación de la Naturaleza: filtración para eliminar residuos grandes, seguida de asentamiento (Figura 16.18).

En la etapa de asentamiento, se agregan hidróxido de calcio y sulfato de aluminio para producir hidróxido de aluminio, un precipitado gelatinoso y pegajoso que se sedimenta lentamente y se lleva consigo partículas de tierra y bacterias suspendidas. El tratamiento primario elimina el 40–60% de los sólidos presentes en las aguas negras y cerca del 30% de la materia orgánica.

$$3\ Ca(OH)_2(ac) + Al_2(SO_4)_3(ac) \longrightarrow 2\ Al(OH)_3(s) + 3\ CaSO_4(s)$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.7 Uso de K_{ps}

La K_{ps} de $Al(OH)_3$ es 1.9×10^{-33}. Si la concentración de OH^- de una solución de aguas de desecho se eleva a 2×10^{-2} M por adición de cal, use la K_{ps} para estimar la concentración de ion Al^{3+} después de formarse $Al(OH)_3$.

Respuesta $[Al^{3+}] = 2 \times 10^{-28}$ mol/L

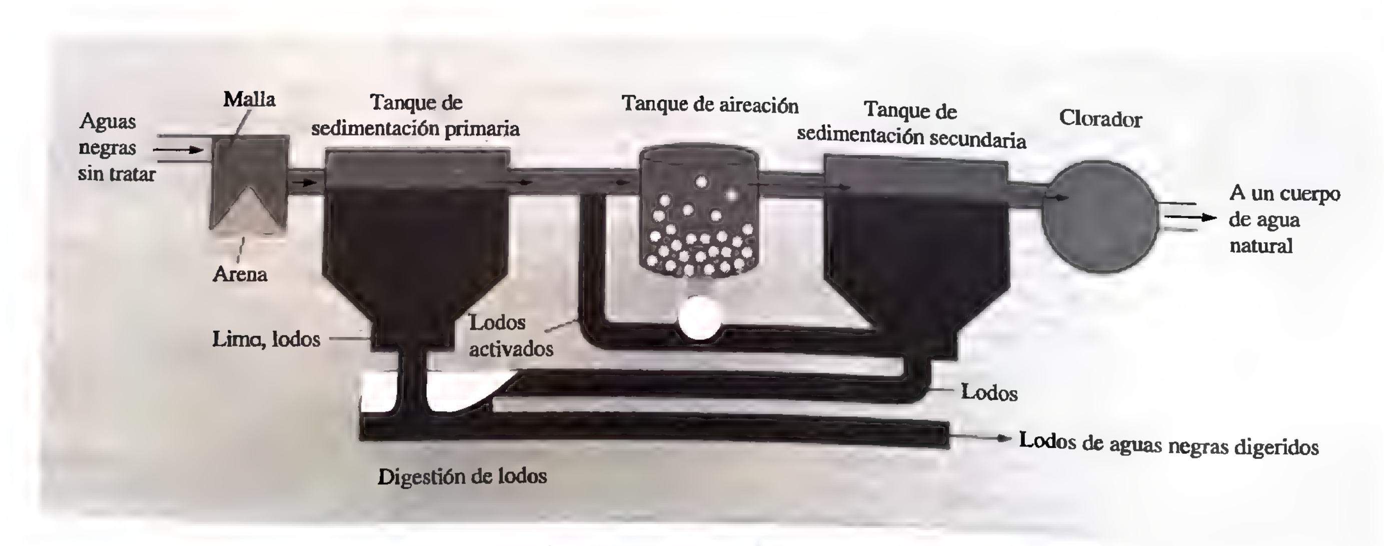


Figura 16.18 Pasos del tratamiento primario y secundario de aguas negras. En el texto se explica cada paso.

Explicación Éste es un problema de ion común. Queremos calcular la solubilidad del hidróxido de aluminio en presencia de ion OH^- 2×10^{-2} M, suministrado por el $Ca(OH)_2$. La expresión de equilibrio para el $Al(OH)_3$ es

$$Al(OH)_3(s) \rightleftarrows Al^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac)$$

y la expresión para K_{ps} es

$$K_{ps} = [Al^{3+}][OH^-]^3$$

	$Al(OH)_3(s) \rightleftarrows$	$Al^{3+}(ac)$	$+ 3\ OH^-(ac)$
Concentración inicial (mol/L)		0	2×10^{-2}
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)		$+S$	$+3\ S$
Concentración de equilibrio (mol/L)		S	$3\ S + 2 \times 10^{-2}$

El valor de la K_{ps} para $Al(OH)_3$ es pequeño (1.9×10^{-33}), así que la concentración de OH^- por la disolución de $Al(OH)_3$ sería muy pequeña. Por ello, podemos usar sólo la concentración de OH^- debida a la cal. Si despejamos la concentración del ion aluminio y sustituimos los valores de K_{ps} y $[OH^-]$, obtenemos

$$[Al^{3+}] = \frac{K_{ps}}{[OH^-]^3} = \frac{1.9 \times 10^{-33}}{(2 \times 10^{-2})^3} = 2 \times 10^{-28}$$

Este valor tan bajo para la concentración de ion Al^{3+} implica que casi todo el aluminio añadido se precipita como $Al(OH)_3$.

Práctica de resolución de problemas 16.7

Calcule la solubilidad del $Al(OH)_3$ cuando la concentración de OH^- debida a la cal es de (a) 1.0×10^{-4} M y (b) 1.0×10^{-5} M. Compare sus respuestas con la del ejemplo 16.7. ¿Qué tendencia observa?

Durante muchos años las plantas municipales de tratamiento de aguas negras usaron sólo tratamiento primario seguido de cloración del agua tratada antes de descargarla en un río o arroyo apropiado. La cloración mataba los patógenos (organismos que causan enfermedades). Se suponía que los procesos naturales se encargarían de eliminar el resto de los sólidos y la materia orgánica disuelta.

Al darse cuenta de que el tratamiento primario no bastaba para proteger al público del agua contaminada, el gobierno estadounidense incluyó en la Ley del Agua Limpia original (1972) el requisito de que las plantas de tratamiento de aguas negras también proporcionen un tratamiento *secundario*. Este tratamiento opera en un entorno rico en oxígeno (aeróbico) en el que las moléculas orgánicas que quedan después del tratamiento primario son descompuestas por microorganismos, y los lodos resultantes se asientan en un tanque de sedimentación secundario (Figura 16.18).

Ni siquiera una combinación de tratamiento primario y secundario de las aguas negras elimina materiales inorgánicos disueltos como iones de metales tóxicos, nutrimentos como iones nitrato (NO_3^-) o amonio (NH_4^+), o compuestos orgánicos no biodegradables como los hidrocarburos clorados. Estos materiales se eliminan por diversos tratamientos *terciarios* del agua. Un tratamiento eficaz es la ***adsorción*** en carbono. El negro de carbón, que consiste en partículas de carbono finamente divididas con gran área superficial, se ha utilizado durante muchos años para adsorber vapores y solutos de corrientes líquidas. Muchos materiales orgánicos tóxicos pueden eliminarse también por adsorción en carbono, pero este método de tratamiento es costoso y no logra eliminar iones metálicos ni nutrimentos.

El negro de carbón se usa en muchos procesos para fabricar campuestos orgánicos extremadamente puros, como los empleados como fármacos y aditivos para alimentos. La adsorción es el proceso por el que las moléculas son atraídas y retenidas por una superficie.

Se requiere un tratamiento distinto para eliminar el amoniaco o el ion amonio. Dado que el nitrógeno es un nutrimento de los microorganismos acuáticos, un exceso de nitrógeno en las aguas naturales puede causar una DBO grande. El amoniaco y el ion amonio pueden eliminarse empleando *bacterias desnitrificantes*. Estas bacterias convierten los iones amonio (o el amoniaco) en nitrógeno gaseoso.

$$NH_4^+(ac) \text{ o } NH_3(ac) \xrightarrow{\text{bacterias desnitrificantes}} N_2(g)$$

Cloración del agua para eliminar bacterias

El cloro es un potente agente oxidante, por lo que mata las bacterias del agua. El cloro se introduce en el agua como el elemento gaseoso (Cl_2). Los suministros de agua potable comenzaron a clorarse a principios del siglo XX, lo que hizo que el número de muertes causadas por tifoidea y otras enfermedades transmitidas por el agua en Estados Unidos bajara de 35 por cada 100,000 habitantes en 1900 a 3 por cada 100,000 habitantes en 1930. Hoy día la cloración se usa no sólo para purificar el agua potable, sino también como tratamiento final de las aguas negras municipales. La cloración es la principal forma de prevenir enfermedades transmitidas por bacterias del agua, como cólera, tifoidea, paratifoidea y disentería.

A pesar de la cloración, el abasto de agua de la mayor parte de las ciudades no está libre de bacterias, pero las bacterias supervivientes pocas veces causan enfermedades. En Estados Unidos la enfermedad bacterial transmitida por el agua más común es la giardiasis, un desorden gastrointestinal. Casi siempre esta enfermedad proviene de aguas superficiales que se han filtrado a los depósitos de agua potable, pero a veces su origen está en los sistemas de agua de las ciudades.

La cloración del agua no sólo mata bacterias, sino que también produce *subproductos de desinfección* por la reacción del cloro con concentraciones residuales de compuestos orgánicos.

$$\text{Agua con compuestos orgánicos} \xrightarrow{\text{cloro}} \text{subproductos de desinfección}$$

Estos subproductos de desinfección, que pueden estar presentes en niveles de unas cuantas partes por millón o menos, incluyen diclorometano, cloroformo, tricloroetileno y clorobenceno, de todos los cuales se sospecha son carcinógenos. Se ha demostrado que varios de estos compuestos son mutagénicos para las bacterias de Salmonella. La presencia de estos hidrocarburos clorados puede evitarse con una eliminación más eficiente de la materia orgánica que se clora. Desafortunadamente, hasta los sistemas de purificación mejor diseñados, incluidos los de adsorción en carbono, permiten el paso de algunos compuestos orgánicos, los cuales se cloran. Todavía se está evaluando la información acerca de esta amenaza en potencia.

16.9 PRESIONES DE VAPOR, PUNTOS DE EBULLICIÓN Y PUNTOS DE CONGELACIÓN DE LAS SOLUCIONES

Hasta aquí hemos hablado de las soluciones en términos de la naturaleza del soluto y del disolvente. Las soluciones mismas tienen algunas propiedades que no dependen de la naturaleza del soluto ni el disolvente, sino sólo del *número* de partículas de soluto disueltas.

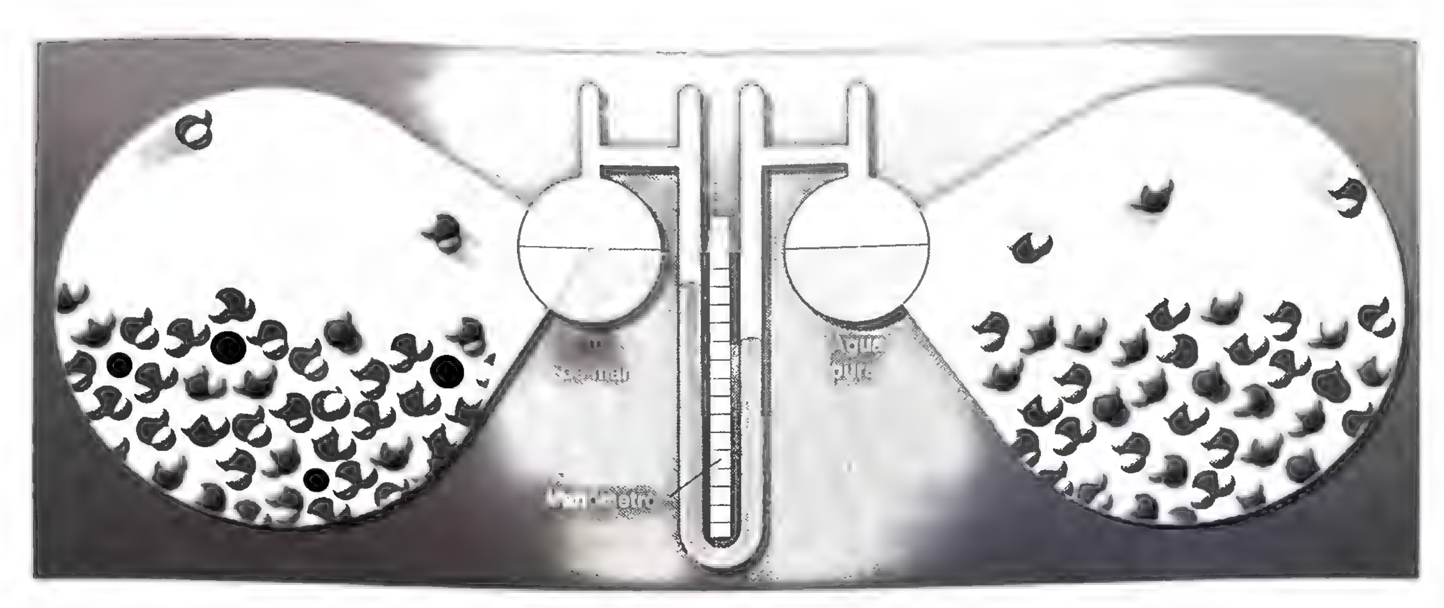


Figura 16.19 Agua de mar. El agua de mar es una solución acuosa de cloruro de sodio y muchas sales más. La presión de vapor del agua sobre la solución acuosa no es tan grande como sobre agua pura a la misma temperatura.

En las soluciones líquidas las partículas están muy juntas. Las moléculas o iones de soluto pertuban las fuerzas entre las moléculas del disolvente y modifican las propiedades del disolvente que dependen de las atracciones intermoleculares. Por ejemplo, el punto de congelación de una solución es más bajo, y el punto de ebullición es más alto, que los del disolvente puro. La magnitud de estos cambios en las propiedades de la solución dependen sólo de la concentración de las partículas de soluto. Las propiedades de las soluciones que *dependen sólo de la concentración de las partículas de soluto* en la solución, sin importar de qué tipo sean las partículas presentes, se denominan **propiedades coligativas.** Consideraremos cuatro propiedades coligativas: abatimiento de la presión de vapor, elevación del punto de ebullición, depresión del punto de congelación y presión osmótica. Todas éstas son muy comunes e importantes en el mundo que nos rodea.

Abatimiento de la presión de vapor

Compare una pequeña porción de la frontera líquido/gas del agua pura con la del agua de mar (una solución acuosa, principalmente de cloruro de sodio), como se muestra en la escala molecular en la figura 16.19. Recuerde (Sección 15.2, ⇐ *pág. 665*) que en un recipiente cerrado hay un equilibrio dinámico entre un líquido puro y su vapor: la rapidez con que las moléculas escapan de la fase líquida es igual a la rapidez con que las moléculas de la fase de vapor regresan al líquido, y este equilibrio origina una presión de vapor que depende de la temperatura. Para una solución acuosa como el agua de mar, en la que están presentes iones sodio, iones cloruro y muchos otros tipos de iones y moléculas, se observa que la presión de vapor es menor que para una muestra de agua pura. (Note la lectura del manómetro en la figura 16.19.) Esto puede explicarse comparando el cambio de entropía de la vaporización del agua pura con el de la vaporización de una cantidad correspondiente de agua de una solución. La sal tiene una presión de vapor muy baja, así que muy pocos iones sodio o cloruro escapan de la solución. El vapor en equilibrio tanto con agua pura como con agua de mar

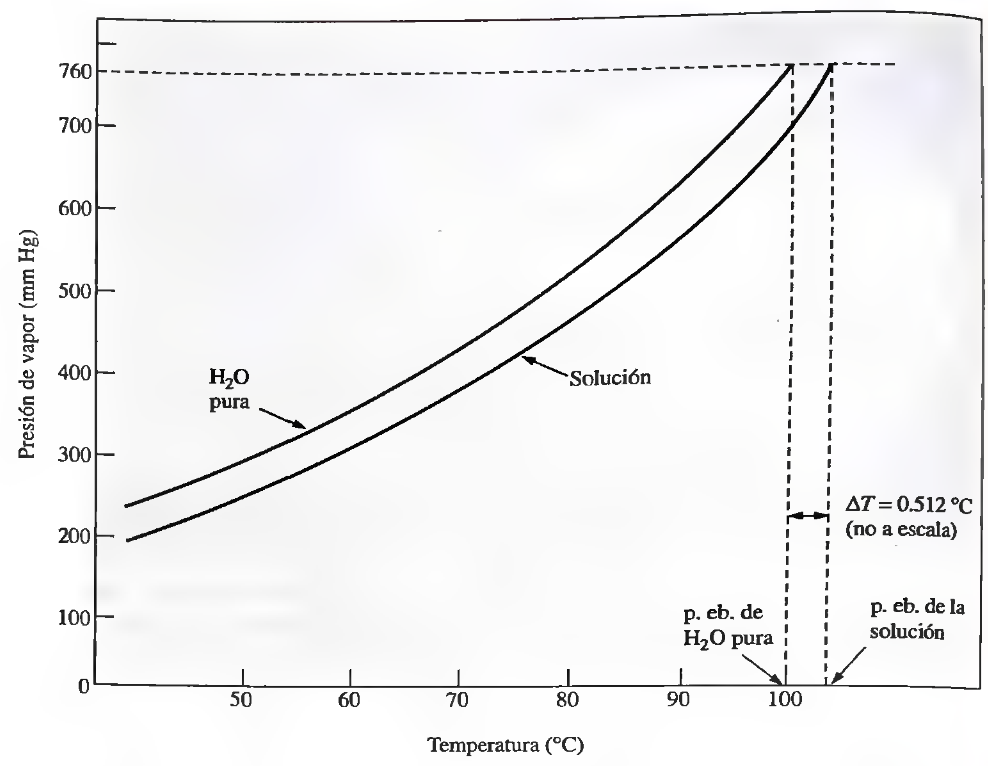


Figura 16.20 Depresión de la presión de vapor. Depresión de la presión de vapor de un disolvente puro (H_2O) por adición de un soluto no volátil. La presión de vapor de la solución (línea inferior) es más baja que la del disolvente puro (línea superior) a todas las temperaturas. El disolvente puro hierve cuando su presión de vapor llega a 760 mm Hg (a 100 °C); la solución debe elevarse a una temperatura un poco mayor para que tenga la misma presión de vapor.

La entalpía de vaporización es aproximadamente igual para la solución y para el disolvente, así que el cambio total de entropía ***(← pág. 280)*** del universo sigue al cambio de entropía de la vaporización.

consta casi exclusivamente de moléculas de agua. Por tanto, la entropía de una cantidad de vapor dada es la misma en ambos casos. Pero la entropía de la solución es mayor que la del disolvente puro, porque la solución está más desordenada. Al igual que en cualquier cambio de líquido a gas, hay un gran incremento de la entropía tanto para el agua pura como para la solución ***(← pág. 275)***, pero el incremento es mayor para la vaporización del disolvente porque la entropía inicial del disolvente puro era menor. Un mayor incremento en la entropía corresponde a un proceso en el que se favorece más a los productos, así que la vaporización del disolvente puro produce una mayor presión del gas en equilibrio con el líquido que la vaporización de la solución de sal en agua. En la figura 16.20 se muestra gráficamente la menor presión de vapor de la solución en comparación con la del disolvente puro.

Elevación del punto de ebullición

Un resultado del abatimiento de la presión de vapor es que la presión de vapor de una solución acuosa de un soluto no volátil a 100 °C es de menos de 1 atm. Por tanto, la solución tendrá que calentarse *a más de* 100 °C para que hierva. La diferencia entre el punto de ebullición normal del agua y el punto de ebullición más alto de una

solución acuosa de un soluto no electrólito no volátil se denomina **elevación del punto de ebullición,** ΔT_b, y es proporcional a la concentración de soluto.

$$\Delta T_b = K_b\, m_{\text{soluto}}$$

La unidad de concentración que se usa aquí es **molalidad** (se abrevia *m*), que se define como moles de soluto por kilogramo de *disolvente.*

$$\text{Molalidad del compuesto A} = m_A = \frac{\text{cantidad moles del compuesto A}}{\text{masa (kg) de disolvente}}$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.8 Molalidad

¿Qué molalidad tiene una solución que se prepara disolviendo 4.13 g de metanol (CH_3OH) en 500 g de agua?

Respuesta 0.253 *m*

Explicación Primero, calcule el número de moles del soluto, metanol. Su masa molar es 32.042 g/mol.

$$\text{Moles de metanol} = 4.13\text{ g} \times \left(\frac{1\text{ mol}}{32.042\text{ g}}\right) = 0.129\text{ mol}$$

La masa de disolvente es 0.500 kg, así que por la definición de molalidad,

$$\text{Molalidad de la solución} = \frac{0.129\text{ mol de metanol}}{0.500\text{ kg de agua}} = 0.258\ m$$

Práctica de resolución de problemas 16.8

Calcule la molalidad de una solución que se prepara disolviendo 6.58 g de NaCl en 250. mL de agua.

Ejercicio 16.16 Molaridad y molalidad

La molaridad de una solución varía cuando cambia la temperatura, pero su molalidad no cambia. Explique por qué.

Molaridad y molalidad. La fotografía muestra una solución 0.10 molal (0.10 m) de cromato de potasio (*matraz de la izquierda*) y una solución 0.10 molar (0.10 M) de cromato de potasio (*matraz de la derecha*). Ambas soluciones contienen 0.10 mol (19.4 g) de K_2CrO_4 (cristales en el plato que está enfrente). La solución 0.10 molar (0.10 M) de la derecha se preparó colocando el sólido en el matraz y agregando suficiente agua para tener 1.0 L de solución. La solución 0.10 molal (0.10 *m*) de la izquierda se preparó colocando el sólido en el matraz y añadiendo 1000 g (1 kg) de agua. La adición de 1 kg de agua produce una solución con un volumen claramente mayor que 1 L. *(C.D. Winters)*

Molalidad y molaridad (**← pág. 198**) no son lo mismo (aunque la diferencia es insignificante en el caso de soluciones diluidas, digamos de menos de 0.01 M).

En el caso de soluciones de electrólitos, la ecuación de elevación del punto de ebullición también se puede escribir como

$$\Delta T_b = K_b\, m_{\text{soluto}}\, i_{\text{soluto}}$$

El *factor i* da el número de partículas por unidad formular del soluto y se denomina factor de van't Hoff, por Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911) quien ganó el primer premio Nobel de Química, en 1901, por sus trabajos sobre las propiedades coligativas de las soluciones. El valor de *i* es 1 para solutos moleculares que no se disocian en solución (no electrólitos). El etanol y la sacarosa son ejemplos de no electrólitos. Para los solutos iónicos solubles (electrólitos fuertes), *i* es igual al número de iones por unidad formular del compuesto iónico. Para el cloruro de sodio, $i_{\text{soluto}} = 2$, porque hay un ion Na^+ y un ion Cl^- en solución por unidad formular de NaCl. La constante de proporcionalidad, K_b, sólo depende de la identidad del disolvente y no del tipo de soluto, porque da casi lo mismo si las partículas entre las moléculas de agua

en la superficie de un líquido son Na^+ y Cl^- (como en la figura 16.19) o algún otro tipo de moléculas o iones. Con cualquier soluto, la concentración de las moléculas de agua es menor que en el agua pura. La elevación del punto de ebullición es una propiedad coligativa porque sólo son importantes los moles de partículas de soluto, no la identidad de éste.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.9 Elevación del punto de ebullición

¿Qué punto de ebullición tiene una solución 0.20 *m* de $CaCl_2$ en agua? Para el agua, K_b = 0.512 °C · kg/mol.

Respuesta 100.31 °C

Explicación Para $CaCl_2$ disuelto en agua con una concentración de 0.20 *m* (= 0.20 mol/kg), el punto de ebullición de la solución se puede obtener calculando primero la elevación del punto de ebullición y sumando luego ese valor al punto de ebullición del agua. Puesto que hay dos iones Cl^- y un ion Ca^{2+} por unidad formular de $CaCl_2$,

$$CaCl_2(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$$

el valor de i_{soluto} en la ecuación de elevación del punto de ebullición es 3. El valor de ΔT_b se puede calcular como sigue:

$$\Delta T_b = (0.512\ °C \cdot kg/mol) \times (0.20\ mol/kg) \times 3 = +0.31\ °C$$

Si sumamos la elevación del punto de ebullición al punto de ebullición del agua obtenemos el punto de ebullición de la solución:

$$100.00\ °C + 0.31\ °C = 100.31\ °C$$

Las unidades de la constante molal de elevación del punto de ebullición se abrevian °C · kg/mol, que significa (°C ·kg de disolvente)/(mol de soluto).

Práctica de resolución de problemas 16.9

¿Qué punto de ebullición tiene una solución 0.467 *m* de etilenglicol en agua?

Ejercicio 16.17 Cálculo del punto de ebullición de una solución

La constante de elevación del punto de ebullición del benceno es 2.53 °C · kg/mol. Si la concentración de un soluto en benceno es 0.10 *m*, ¿qué punto de ebullición tendrá la solución? El punto de ebullición del benceno puro es 80.10 °C. Hay una sola partícula de soluto por unidad formular.

Abatimiento del punto de congelación

Un líquido puro comienza a congelarse cuando la temperatura baja hasta justo debajo del punto de congelación de la sustancia y las primeras moléculas se agrupan en una red cristalina para formar una pequeña cantidad de sólido. En tanto estén presentes ambas fases, sólido y líquido, y la temperatura esté en el punto de congelación, la rapidez de cristalización será igual a la rapidez de fusión y habrá un equilibrio dinámico. Cuando una *solución* se congela, unas cuantas moléculas de disolvente se agrupan para formar *disolvente* sólido puro (Figura 16.21) y se establece un equilibrio dinámico entre la solución y el disolvente sólido.

Una aplicación práctica de la depresión del punto de congelamiento es el uso de sal (NaCl) junto con hielo para formar la mezcla de congelación con que preparamos un sabroso helado en casa. La depresión del punto de congelamiento de la mezcla agua helada-sal hace que los ingredientes del helado se congelen más rápidamente.

En el caso de una solución, no todas las moléculas que están en contacto con el disolvente sólido son moléculas de disolvente. Esto hace que la rapidez con que las moléculas pasan de la solución al sólido sea menor que en el líquido puro. Para que se establezca un equilibrio dinámico, la rapidez de escape de las moléculas de la red

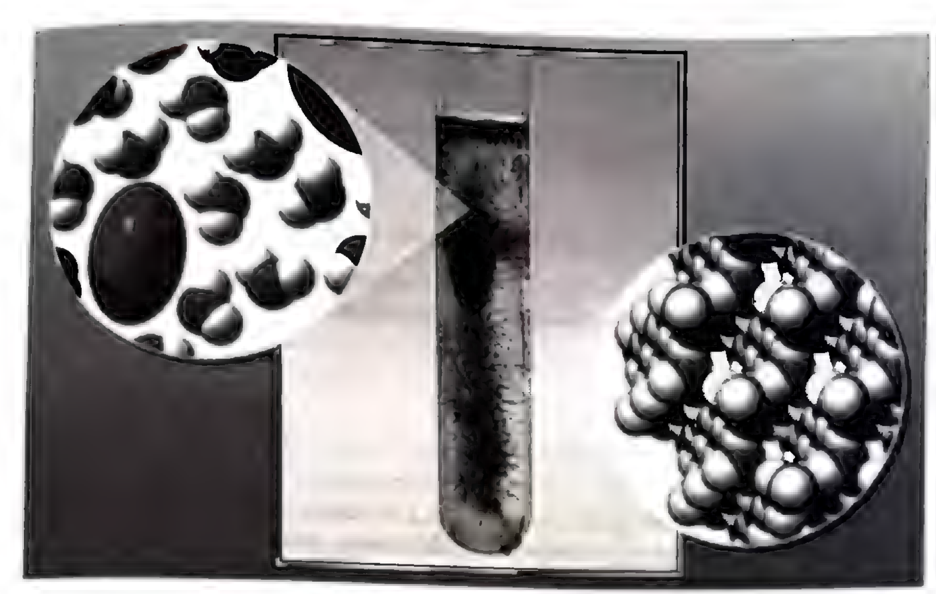


Figura 16.21 Congelación del disolvente. Se disolvió un colorante púrpura en agua y la solución se congeló lentamente. Cuando una solución se congela, el disolvente se solidifica como la sustancia pura. Así, se forma hielo puro en las paredes del tubo, y el colorante permanece en solución. A medida que más y más disolvente se separa por congelación, la solución se vuelve más concentrada y la solución resultante tiene un punto de congelación cada vez más bajo. Cuando se alcanza el equilibrio, el hielo puro se ve incoloro a lo largo de las paredes del tubo, con solución concentrada en el centro del tubo. *(C.D. Winters)*

cristalina sólida debe ser también menor. Según la teoría cinético-molecular, esta rapidez menor ocurre a una temperatura más baja, y el punto de congelación de la solución es menor que el del disolvente líquido puro.

El problema de desafío conceptual PC-16.D al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

El **abatimiento del punto de congelación,** ΔT_f, es proporcional a la concentración del soluto igual que la elevación del punto de ebullición.

$$\Delta T_f = K_f\, m_{\text{soluto}}\, i_{\text{soluto}}$$

Aquí también la constante de proporcionalidad, K_f, depende del disolvente y no del tipo de soluto, e i_{soluto} representa el número de partículas por unidad formular de soluto. Para el agua, la constante de abatimiento del punto de congelación es -1.86 °C · kg/mol.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.10 Abatimiento del punto de congelación

¿Qué punto de congelación tiene una solución acuosa que contiene 39.5 g de etilenglicol disueltos en 1.00 kg de agua?

Respuesta -1.18 °C

Explicación El etilenglicol ($C_2H_6O_2$) es una sustancia molecular, así que el factor *i* es 1. Puesto que se da la masa de etilenglicol disuelta en 1.00 kg de agua, hay que calcular la molalidad de la solución. La masa molar del etilenglicol es 62.068 g/mol, y el número de moles de etilenglicol es

$$\text{Moles de etilenglicol} = 39.5\text{ g} \times \left(\frac{1\text{ mol}}{62.068\text{ g}}\right) = 0.636\text{ mol}$$

Puesto que la solución contiene 0.636 mol disueltos en 1.00 kg de agua, la molalidad de la solución es 0.636 *m*.

Figura 16.22 Depresión del punto de congelación de una solución. La adición de un anticongelante a base de etilenglicol al sistema de enfriamiento de un automóvil deprime el punto de congelación de la solución y eleva su punto de ebullición. *(C.D. Winters)*

El etilenglicol es tóxico, así que no permita que entre en contacto con los abastos de agua potable.

El abatimiento del punto de congelación es

$$\Delta T_f = (-1.86\ °C/m)(0.636\ m)(1) = -1.18\ °C$$

Este cambio en el punto de congelación es un *abatimiento* (o depresión), así que el punto de congelación de esta solución es 0.00 °C + (−1.18 °C) = −1.18 °C.

Práctica de resolución de problemas 16.10

Un tanque de agua contiene 6.50 kg de agua. ¿La adición de 1.20 kg de etilenglicol será suficiente para evitar que la solución se congele si la temperatura cae a −25 °C?

El uso de etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$), un alcohol relativamente poco volátil, en los sistemas de enfriamiento de los automóviles (Figura 16.22) es una aplicación práctica de la elevación del punto de ebullición y el abatimiento del punto de congelación. En el verano, cuando la temperatura del aire es alta, el etilenglicol eleva el punto de ebullición del refrigerante a un nivel que evita el derramamiento por ebullición. El etilenglicol también abate el punto de congelación del refrigerante y evita que la solución se congele en el invierno.

Ejercicio 16.18 Protección contra el congelamiento

Suponga que va a clausurar una cabaña en los bosques del norte durante el invierno y no quiere que las tuberías se congelen. Usted sabe que la temperatura podría bajar hasta −30. °C, y quiere proteger unos 4.0 L de agua del tanque de un inodoro contra el congelamiento. ¿Qué volumen de etilenglicol (densidad = 1.113 g/mL, masa molar = 62.1 g/mol) deberá añadirse a los 4.0 L de agua?

Otra aplicación práctica del abatimiento del punto de congelación puede observarse en áreas en las que durante el invierno hay mucha precipitación congelada. Para eliminar la nieve y sobre todo el hielo, los caminos y aceras a menudo se cubren con sal (Figura 16.23). Aunque generalmente se usa cloruro de sodio, el cloruro de calcio ($CaCl_2$) es excelente para este fin porque tiene tres iones por unidad formular y se disuelve exotérmicamente. No sólo se abate el punto de congelación del agua, sino que el calor de disolución ayuda a derretir el hielo. En la tabla 16.7 se enumeran algunas sales que se usan o podrían usarse para quitar el hielo. Los factores que hay que considerar al escoger una sal incluyen costo, disponibilidad, número de iones por unidad formular y efectos ambientales.

Figura 16.23 Depresión del punto de congelación del hielo. Camión que aplica sal a las carreteras. *(C.D. Winters)*

TABLA 16.7 **Sales que podrían servir para quitar el hielo de los caminos**

Nombre	Fórmula	Núm. de iones	Efectos ambientales
Cloruro de sodio	$NaCl$	2	Cl^- dañino para plantas.
Cloruro de calcio	$CaCl_2$	3	Cl^- dañino para plantas.
Acetato de sodio	$NaCH_3CO_2 \cdot 3\ H_2O$	2	Los iones acetato son biodegradables.
Nitrato de sodio	$NaNO_3$	2	Los iones nitrato causan afloraciones de algas en estanques y corrientes de agua lentas.*

*Las algas en rápido crecimiento ("afloraciones") agotan el oxígeno del agua y así dañan a la vida acuática.

Ejercicio 16.19 **Cómo escoger una sal para quitar el hielo**

Con base en pesos iguales, ¿qué sal de las de la tabla 16.7 sería más eficaz para abatir el punto de congelación del hielo?

16.10 PRESIÓN OSMÓTICA DE SOLUCIONES

Una *membrana* es una capa delgada de material que permite el paso de moléculas o iones. Una **membrana semipermeable** sólo permite el paso de ciertos tipos de moléculas o iones, pero excluye a los demás (Figura 16.24). Ejemplos de membranas semipermeables son las vejigas animales, las paredes celulares de plantas y animales, y el celofán, un polímero derivado de la celulosa. Cuando dos soluciones que contienen el mismo disolvente se separan con una membrana que sólo deja pasar las moléculas del disolvente, hay ósmosis. La **ósmosis** es el *movimiento de un disolven-*

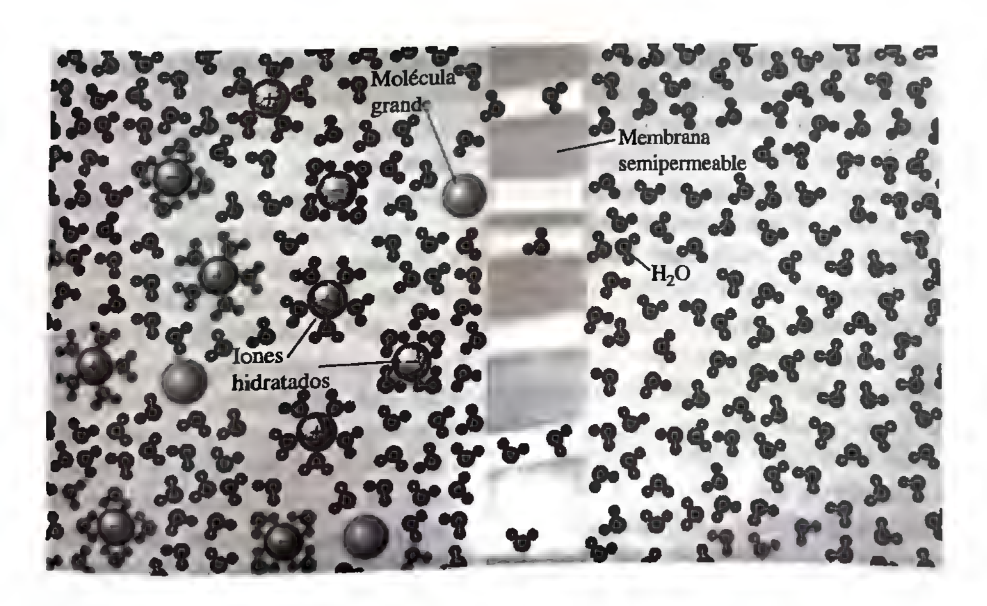


Figura 16.24 **Flujo osmótico de un disolvente a través de una membrana semipermeable hacia una solución.** Aquí la membrana semipermeable actúa como una criba. Muchas membranas operan de diferente manera, pero el efecto final es el mismo.

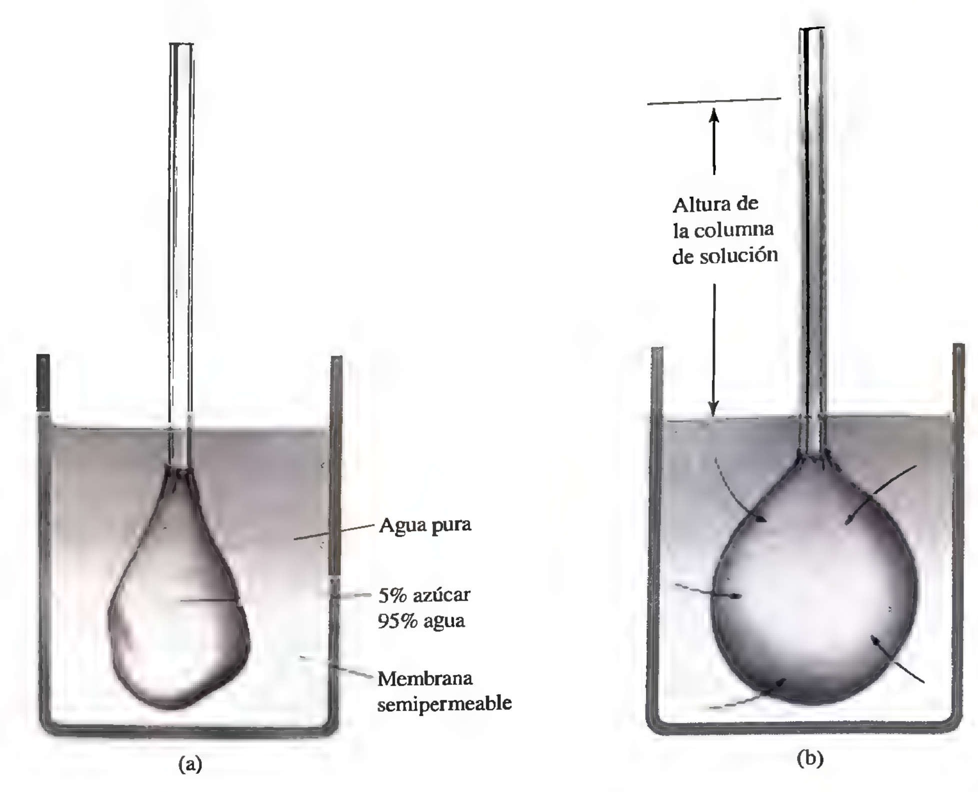


Figura 16.25 Ósmosis. (a) La bolsa unida al tubo de vidrio contiene una solución que es 5% azúcar y 95% agua, y hay agua pura en el vaso. El material de la bolsa es selectivamente permeable (semipermeable) en cuanto a que permite el paso de las moléculas de agua pero no de azúcar. (b) Con el tiempo, el agua fluye a través de las paredes de la bolsa desde una región con baja concentración del soluto (agua pura) hasta una con alta concentración del soluto (la solución de azúcar). El flujo continuará hasta que la presión ejercida por la columna de solución en el tubo sobre el nivel del agua en el vaso sea suficiente como para que el agua atraviese la bolsa con la misma rapidez en ambas direcciones. La altura de la columna de solución (b) es una medida de la presión osmótica Π.

te a través de una membrana semipermeable desde una región con menor concentración del soluto a una con mayor concentración del soluto. La **presión osmótica** de una solución es *la presión que hay que aplicar a la solución para detener la ósmosis desde una muestra de disolvente puro.*

Si lo piensa bien, verá que una región con menor concentración de soluto tiene una mayor concentración de disolvente, así que podemos considerar la ósmosis como el movimiento de disolvente de una región con mayor concentración de disolvente a una con menor concentración de disolvente.

Considere el ejemplo que se muestra en la figura 16.25. Una solución acuosa diluida de glucosa se colocó en una bolsa de celofán unida a un tubo de vidrio. Cuando la bolsa se sumerge en agua pura, fluye agua hacia su interior por ósmosis y eleva el nivel del líquido en el tubo. El flujo neto de agua se detiene cuando la presión en la base del tubo es igual a la presión osmótica.

Cuando se sumerge inicialmente la bolsa, hay más colisiones de moléculas de disolvente por unidad de área de la membrana en el lado del disolvente puro que en el lado de la solución (donde hay menos moléculas de disolvente por unidad de volumen). Por ello, hay una transferencia neta de disolvente a través de la membrana hacia la solución. A medida que el agua sube en el tubo y acumula presión, el número de colisiones de moléculas de agua en el lado de la solución aumenta. Cuando se alcanza la presión osmótica, se establece un equilibrio dinámico en el que la rapidez de paso de moléculas de agua es igual en ambas direcciones.

Al igual que el abatimiento de la presión de vapor, la elevación del punto de ebullición y el abatimiento del punto de congelación, la presión osmótica es resultado de una desigualdad en las rapideces con que moléculas del disolvente pasan a través de una interfaz o frontera. En el caso de la evaporación y la ebullición, se trata de la interfaz solución/vapor; para el congelamiento, es la interfaz solución/sólido; y para la ósmosis, es la membrana semipermeable. Todas estas propiedades coligativas pueden entenderse en términos de diferencias de entropía entre un disolvente puro y una solución. Esto es más obvio tal vez en el caso de la ósmosis. Cuando se mezclan moléculas de disolvente y soluto, casi siempre hay un incremento de entropía. Si se añade disolvente puro a una solución, se logrará un estado de mayor entropía cuando las moléculas de disolvente y de soluto se hayan difundido unas entre otras para formar una solución más diluida. A menos que haya fuerzas intermoleculares intensas, el

cambio de entalpía será insignificante, por lo que el incremento en la entropía hace que el proceso de mezclado del disolvente y la solución favorezca a los productos. Una membrana semipermeable impide que las moléculas del soluto pasen hacia el disolvente puro. La única forma en que puede haber mezclado (y que la entropía aumente) es si el disolvente fluye hacia la solución, y esto es lo que hace.

Cuanto más concentrada está la solución, más se favorecen los productos del mezclado y mayor es la presión necesaria para impedirlo. La presión osmótica (P) es proporcional a la molaridad de la solución, c:

$$\Pi = cRTi$$

donde R es la constante de los gases, T es la temperatura absoluta (en kelvins) e i es el número de partículas por unidad formular de soluto.

La ecuoción de lo presión osmótica $\Pi = cRT\,i$ es similar a lo ecuación de los goses ideoles, $PV = nRT$, que puede reacomodarse como $P = (n/V)RT = cRT$, donde n/V es lo concentración molor del gos.

La presión osmótica puede ser muy grande, aunque la concentración de la solución sea pequeña; por ejemplo, la presión osmótica de una solución 0.020 M de un soluto molecular ($i = 1$) a 25 °C es

$$\Pi = cRTi = \left(\frac{0.020 \text{ mol}}{\text{L}}\right)\left(0.0821\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(298 \text{ K})(1) = 0.49 \text{ atm}$$

Esta presión sostendría una columna de agua de unos 5 m de altura. Una forma de determinar la presión osmótica es medir la altura de una columna de solución en un tubo como se muestra en la figura 16.25. Es posible medir con exactitud alturas de unos cuantos centímetros, por lo que podemos determinar concentraciones muy pequeñas con experimentos de presión osmótica. Si se conoce la masa de soluto disuelto en un volumen medido de solución, es posible calcular la masa molar del soluto utilizando la definición de concentración molar, $c = n/V$ = cantidad (mol)/volumen (L). La presión osmótica es útil sobre todo para estudiar moléculas grandes cuya masa molar es difícil de determinar con otros métodos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 16.11 Masa molar a partir de presión osmótica

La presión osmótica a 25 °C de una solución que se preparó disolviendo 2.50 g de sacarosa (fórmula empírica $C_{12}H_{22}O_{11}$) en suficiente agua para tener 100 mL de solución es de 1.79 atm. Utilice la ecuación de la presión osmótica para demostrar que la fórmula empírica de la sacarosa es igual a su fórmula molecular.

Respuesta La masa molar que se obtiene utilizando la ecuación de la presión osmótica es de 343 g/mol, igual a la masa molar de $C_{12}H_{22}O_{11}$. La fórmula empírica y la molecular son iguales.

Explicación Podemos determinar la fórmula molecular a partir de la fórmula empírica si conocemos la masa molar. Para obtener la masa molar, calcule cuántos moles y cuántos gramos hay en el mismo volumen de solución, digamos 1 L.

Primero, reacomode la ecuación de la presión osmótica para calcular cuántos *moles* de sacarosa hay en 1 L de solución. La sacarosa, al igual que otros carbohidratos (⇐ ***pág. 102***), es un no electrólito, así que el factor i es 1.

$$c = \frac{\Pi}{RTi} = \frac{1.79 \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})(1)} = 7.32 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Para esta solución, la concentración en mol/L se obtuvo disolviendo 2.50 g de sacarosa en 100 mL de solución, así que la *masa* de sacarosa *por litro* es

$$\text{Masa de sacarosa por litro} = \left(\frac{2.50 \text{ g}}{100. \text{ mL}}\right)\left(\frac{1000 \text{ mL}}{\text{L}}\right) = 25.0 \text{ g/L}$$

También podemos usar las mediciones de depresión del punto de congelamiento y de elevación del punto de ebullición para determinar lo masa molar, igual que como se mostró en el ejemplo de resolución de problemas 16.11 para las mediciones de la presión osmótica.

Ahora conocemos tanto la masa como la cantidad de sacarosa por litro de solución, así que podemos dividirlas para obtener la masa molar. Observe cómo se cancelan los términos de litros (L) en el numerador y el denominador.

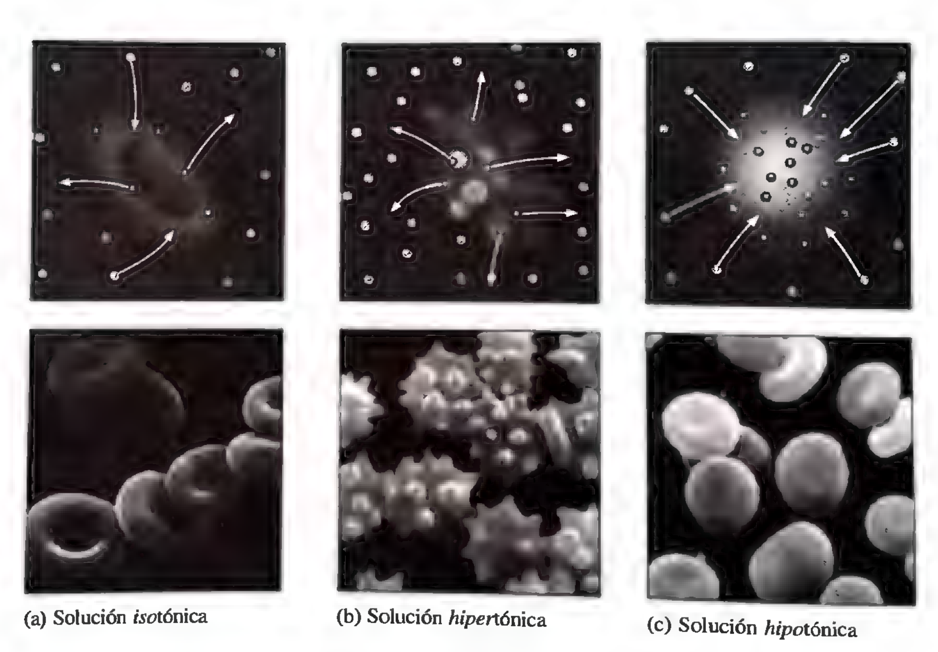
$$\text{Masa molar} = \frac{25.0 \text{ g/}\cancel{\text{L}}}{7.32 \times 10^{-2} \text{ mol/}\cancel{\text{L}}} = 342 \text{ g/mol}$$

La masa molar que corresponde a la fórmula empírica, $C_{12}H_{22}O_{11}$, es 342 g/mol; por tanto, la fórmula molecular debe ser igual a la fórmula empírica.

Práctica de resolución de problemas 16.11

La presión osmótica de una solución de 5.0 g de hemoglobina de caballo en 1.0 L de agua es de 1.8×10^{-3} atm a 25 °C. ¿Qué masa molar tiene la hemoglobina?

La sangre y otros fluidos del interior de las células vivas contienen muchos solutos distintos, y las presiones osmóticas de estas soluciones desempeñan un papel importante en la distribución de solutos dentro del cuerpo. Los pacientes que se han deshidratado a menudo reciben agua y nutrimentos por vía intravenosa. Sin embargo, no podemos introducir agua pura por goteo en las venas de un paciente, porque el agua fluiría hacia dentro de los glóbulos rojos por ósmosis, y los glóbulos estallarían (Figura 16.26c). Una solución que causa esta condición es **hipotónica.** Para evitar que las celdas estallen, la solución intravenosa debe tener la misma concentración



(a) Solución *iso*tónica (b) Solución *hiper*tónica (c) Solución *hipo*tónica

Figura 16.26 Ósmosis y la célula viva. (a) Célula colocada en una solución isotónica. El movimiento neto de agua hacia adentro y hacia afuera de la célula es cero porque la concentración de solutos dentro y fuera de la célula es la misma. (b) En una solución *hiper*tónica la concentración de solutos afuera de la célula es mayor que en el interior. Hay un flujo neto de agua hacia afuera de la célula, lo que hace que la célula se deshidrate, encoja y tal vez muera. (c) En una solución *hipo*tónica la concentración de solutos afuera de la célula es menor que dentro de ella. Hay un flujo neto de agua hacia el interior de la célula, lo que hace que se hinche y tal vez se reviente. *(Science Source Photo Researchers, Inc.)*

total de solutos y por tanto la misma presión osmótica que la sangre del paciente. Una solución así es isoosmótica (o **isotónica,** vea la figura 16.26a). Una solución de cloruro de sodio al 0.9% es isotónica con los fluidos del interior de las células (Figura 16.27).

Si se introdujera en la sangre una solución intravenosa más concentrada que la solución del interior de los glóbulos rojos, las células perderían agua y se arrugarían. Una solución que causa esta solución es **hipertónica** (Figura 16.27b). Hay marchitamiento de las células por ósmosis cuando los vegetales o carnes se curan en *salmuera*, una solución concentrada de NaCl. Si mete un pepino o zanahoria fresco en salmuera, fluirá agua de sus células a la salmuera, y la verdura se encogerá (Figura 16.28). Si se agregan especias a la salmuera, el pepino se convertirá en un sabroso encurtido.

Figura 16.27 Soluciones isotónicas. Las soluciones salinas isotónicas como ésta se administran a pacientes que han perdido fluidos corporales. *(C.D. Winters)*

Ósmosis inversa

La aplicación de una presión mayor que la osmótica hace que el disolvente fluya a través de una membrana semipermeable desde la solución concentrada hacia una solución con menor concentración de soluto. Este proceso se llama **ósmosis inversa.** En este caso la membrana semipermeable actúa como un filtro con poros muy pequeños por los que sólo el disolvente puede pasar. Esta eliminación de partículas tan pequeñas como moléculas o iones puede servir para obtener agua muy pura. El agua de mar contiene una elevada concentración de sales disueltas; su presión osmótica es de 24.8 atm. Si se aplica una presión de más de 24.8 atm a una cámara que contiene agua de mar, puede hacerse que moléculas de agua fluyan a través de una membrana semipermeable hacia una región que contiene agua más pura (Figura 16.29, pág. 754). Se usan presiones de hasta 100 atm para lograr tasas razonables de purificación. Las grandes plantas de ósmosis inversas en lugares como los países del Golfo Pérsico y Arizona pueden purificar más de 100 millones de galones de agua al día. La planta de Arizona se construyó para reducir la concentración de sal en las aguas de irrigación de desecho descargadas al río Colorado, de 3200 ppm a menos de 300 ppm. El agua de mar, que contiene más de 35,000 ppm de sales disueltas (Tabla 16.8), se puede purificar por ósmosis inversa a entre 400 y 500 ppm, mucho menos del límite fijado por la Organización Mundial de la Salud para el agua potable.

Desalinizador manual de agua de emergencia que funciona por ósmosis inversa. Este aparato puede producir 4.5 L de agua pura por hora a partir de agua de mar. Tales dispositivos pueden ser muy útiles para personas que están a la deriva en el mar. *(Courtesy of Recovery Engineering, Inc.)*

Figura 16.28 Ilustración de la ósmosis. Cuando una zanahoria se remoja en una solución de sal concentrada, sale agua de las células vegetales por ósmosis. Una zanahoria remojada toda la noche en una solución salina (*izquierda*) pierde mucha agua y se marchita. Una zanahoria remojada toda la noche en agua pura (*derecha*) casi no cambia. *(C.D. Winters)*

TABLA 16.8 Iones presentes en el agua de mar en concentraciones de 1 ppm o más

Ion	Fracción de masa	
	g/kg	ppm
Cl^-	19.35	19,350
Na^+	10.76	10,760
SO_4^{2-}	2.710	2710
Mg^{2+}	1.290	1290
Ca^{2+}	0.410	410
K^+	0.400	400
HCO_3^-, CO_3^{2-}	0.106	106
Br^-	0.067	67
$H_2BO_3^-$	0.027	27
Sr^{2+}	0.008	8
F^-	0.001	1
Total	35.129	35,129

16.11 COLOIDES

Cerca de 1860, Thomas Graham observó que sustancias como el almidón, la gelatina, la cola y la albúmina de huevo se difunden en agua con gran lentitud, en comparación con el azúcar o la sal. Además, aquellas sustancias difieren significativamente de éstas en su capacidad para difundirse a través de una membrana delgada: el azúcar o la sal se difunden a través de muchos tipos de membranas, pero la cola, el almidón, la albúmina y la gelatina no lo hacen. Graham también vio que no podía cristalizar estas sustancias, pero sí podía cristalizar azúcar y sal de sus soluciones. Graham acuñó la palabra "coloide" ("parecido a la cola") para describir una clase de sustancias claramente distintas del azúcar, la sal y materiales similares.

Ahora se sabe que los **coloides** son mezclas en las que partículas relativamente grandes, la **fase dispersa,** se distribuyen uniformemente a través de un medio que ac-

Figura 16.29 Ósmosis normal e inversa. La ósmosis normal está representada por (a) y (b). Las moléculas de agua atraviesan la membrana semipermeable para diluir la solución de salmuera hasta que la altura de la solución crea suficiente presión para detener el flujo neto. La ósmosis inversa, representada en (c), es la aplicación de una presión externa mayor que la presión osmótica para hacer que moléculas de agua pasen al lado del agua pura.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

El cólera y la concentración de las soluciones

El cólera, una enfermedad causada por bacterias del agua no tratada, llega a matar a la mitad de sus víctimas. En 1994 un brote de cólera en Rwanda mató miles de refugiados que huían de una guerra civil, mientras que en una epidemia de cólera en Chile en 1991 murió menos del 1% de las víctimas. En Chile había algo que damos por sentado: agua potable limpia. En Rwanda no la había.

Por la diarrea, una víctima del cólera puede perder hasta 10 L de fluido al día, en comparación con la excreción normal de cerca de 1.4 L. Esta diarrea intensa causa una deshidratación severa por la pérdida excesiva de fluidos y electrólitos, y la incapacidad para reabsorber nutrimentos y electrólitos vitales. Si no se trata debidamente, la deshidratación puede ser fatal. Las víctimas pueden curarse de forma que parece milagrosa con sólo rehidratarse empleando la solución correcta. Investigadores internacionales han desarrollado una solución de rehidratación oral (ORS), una mezcla que contiene glucosa y los electrólitos cloruro de potasio, cloruro de sodio y citrato de sodio. La mezcla sólida se disuelve en agua estéril o hervida y se bebe, de modo que los pacientes pueden tratarse en sus hogares sin tener que hospitalizarse para recibir alimentación intravenosa.

Un litro de ORS contiene 0.111 mol de glucosa, 0.020 mol de KCl, 0.060 mol de NaCl y 0.0112 mol de citrato de sodio ($Na_3C_6H_5O_7$), todos materiales de bajo costo. La administración de ORS cura la diarrea porque la concentración de sus ingredientes aproxima la osmolaridad del suero sanguíneo, 0.300 osmol. La osmolaridad es una medida del número de partículas en una solución que es aproximadamente igual a la molaridad de un soluto multiplicada por su número de moles de partículas en solución.

Osmolaridad = molaridad de la solución × (moles de partículas/moles de soluto)

Así, la molaridad y la osmolaridad de la glucosa, un no electrólito, son iguales, 0.111, pero las osmolaridades de los electrólitos de la mezcla son KCl 0.040 osmol, NaCl 0.12 osmol y citrato de sodio 0.0488 osmol, todas múltiplos de su respectiva molaridad. La osmolaridad de la ORS debe aproximar la del suero sanguíneo normal porque una solución demasiado concentrada haría que la ósmosis eliminara más agua de la sangre.

Sin embargo, la ORS no puede evitar los brotes de cólera, y su uso depende de la disponibilidad de agua limpia, lo cual no siempre ocurre en las áreas menos desarrolladas.

¿Agua potable segura? En muchas partes del mundo, como en este lugar del África Occidental, el agua potable se obtiene de fuentes con un nivel peligroso de contaminación. *(Charles O. Cecil/Visuals Unlimited)*

Fuente: Chem Matters, *feb., págs. 12–13, 1995.*

túa como disolvente y se llama **fase continua** o medio de distribución. Al igual que las soluciones verdaderas, encontramos coloides en los estados gaseoso, líquido y sólido. Aunque tanto las soluciones verdaderas como los coloides se ven homogéneos a simple vista, en el nivel microscópico los coloides no son homogéneos.

En los coloides, las partículas de la fase dispersa pueden ser de 10 a 1000 veces más grandes que una sola molécula. Las partículas coloidales son tan grandes (diá-

Figura 16.30 Efecto Tyndall. Pueden verse columnas de luz que atraviesan los árboles de un bosque.

metros de unos 1000 nm) que fácilmente difractan la luz visible que atraviesa el medio continuo, fenómeno conocido como **efecto Tyndall** (Figura 16.30).

Las verdaderas soluciones también dispersan la luz, pero débilmente. El color azul del cielo se debe a la dispersión de la luz por las moléculas del aire. Puesto que la luz azul sufre una mayor dispersión que la luz roja por partículas del tamaño de las moléculas, el cielo se ve de un color azul difuso.

En la figura 16.31 se muestra un rayo de luz que atraviesa tres celdas de vidrio. Las celdas de la izquierda y de la derecha contienen una mezcla coloidal de gelatina en agua, mientras que la del centro tiene una solución de NaCl. Es fácil observar las partículas coloidales de polvo y humo del aire de una habitación en un rayo de luz solar porque dispersan la luz; es probable que el lector haya visto tales rayos bien definidos muchas veces. Un coloide común, la *niebla*, consiste en gotitas de agua (la fase dispersa) en aire (la fase continua, que a su vez es una solución).

Figura 16.31 Dispersión de luz por una suspensión coloidal. Un haz de luz angosto atraviesa una mezcla coloidal (*izquierda*), luego una solución de sal y luego por otra mezcla coloidal. Esto ilustra la capacidad de dispersión de la luz de las partículas con tamaño coloidal. *(C.D. Winters)*

Tipos de coloides

Los coloides se clasifican según el estado de la fase dispersa (sólida, líquida o gaseosa) y el de la fase continua. En la tabla 16.9 se enumeran varios tipos de coloides y se dan ejemplos de cada uno. Los coloides líquido-líquido sólo se forman en presencia de un emulsificante: una tercera sustancia que recubre y estabiliza las partículas de la fase dispersa. Tales dispersiones coloidales se llaman **emulsiones.** En la mayonesa, por ejemplo, la yema de huevo contiene una proteína que estabiliza las diminutas gotas de aceite que se dispersan en la fase continua acuosa. Como puede verse en la tabla 16.9, los coloides son muy comunes en la vida cotidiana.

TABLA 16.9 Tipos de coloides

Fase continua	Fase dispersa	Tipo	Ejemplos
Gas	Líquida	Aerosol	Niebla, nubes, rocíos aerosoles
Gas	Sólida	Aerosol	Humo, virus en el aire, escape de automóviles
Líquida	Gas	Espuma	Crema para afeitarse, crema batida
Líquida	Líquida	Emulsión	Mayonesa, leche, crema facial
Líquida	Sólida	Solución	Oro en agua, leche de magnesia, lodo
Sólida	Gas	Espuma	Hule espuma, esponja, piedra pómez
Sólida	Líquida	Gel	Jalea, queso, mantequilla
Sólida	Sólida	Solución sólida	Vidrio lechoso, muchas aleaciones como el acero, algunas gemas coloridas

PRÁCTICA QUÍMICA

Coloides coagulados

La leche entera contiene cerca del 4% de grasa. La leche descremada contiene mucho menos. Además, la leche contiene proteínas. Tanto la grasa como las proteínas están en forma de coloides.

Añada dos cucharadas soperas de vinagre o jugo de limón a unos 100 mL de leche entera (haga lo mismo con leche descremada y con suero de leche 1 o 2% si puede conseguirlo), agite y observe qué sucede. Deje que la leche repose hasta el otro día a temperatura ambiente. Observe y registre los resultados. Escriba una explicación de lo que observó.

Otro experimento que puede probar es añadir sal a muestras similares de leche y registrar sus observaciones. ¿La sal tiene el mismo efecto sobre la leche que el ácido?

Puede tirar esta leche en el fregadero. *No* beba esta leche; ha estado sin refrigerar y podría contener bacterias dañinas.

Los coloides cuya fase dispersa es agua pueden clasificarse como hidrofílicos o hidrofóbicos. En un coloide hidrofílico hay una *fuerte atracción entre la fase dispersa y la fase continua (acuosa).* Se forman coloides hidrofílicos cuando las moléculas de la fase dispersa tienen múltiples sitios que interactúan con el agua a través de puentes de hidrógeno y atracciones dipolo-dipolo. Las proteínas en medios acuosos son coloides hidrofílicos.

En un coloide hidrofóbico hay una *falta de atracción entre la fase dispersa y la fase continua.* Aunque sería natural suponer que tales coloides tenderían a separarse rápidamente, pueden ser muy estables una vez que se forman. Una solución coloidal (sol) de partículas de oro que se preparó en 1857 todavía se conserva en el Museo Británico. En los coloides hidrofóbicos las superficies de las partículas coloidales al parecer adquieren cargas eléctricas por un proceso que todavía no se entiende cabalmente. Luego, iones con carga opuesta en solución son atraídos hacia las superficies y forman una segunda capa. Dado que todas las partículas coloidales tienen el mismo tipo de carga, repelen otras partículas similares y no pueden juntarse para formar partículas más grandes.

Figura 16.32 Formación de cieno a partir de las partículas coloidales de los suelos. Se forma cieno en el delta de un río cuando las partículas coloidales del agua de río entran en el agua salada. La elevada concentración de sal hace que las partículas coloidales se coagulen. *(NASA/Peter Arnold, Inc.)*

Puede hacerse que un coloide hidrofóbico estable se **coagule** introduciendo iones en la fase dispersa. La leche es una suspensión coloidal de partículas hidrofóbicas. Cuando la leche se fermenta, la lactosa (azúcar de la leche) se convierte en ácido láctico, que forma iones lactato y iones hidronio. Éstos rompen la capa de carga protectora de las superficies de las partículas coloidales y la leche se coagula: los sólidos de la leche se separan en cúmulos que se llaman "cuajada". La leche coagulada puede servir para preparar suero y diversos tipos de queso, dependiendo de la especie de las bacterias que causaron la fermentación. Un caso similar es el de las partículas de suelo que son acarreadas por los ríos en soles hidrofóbicos. Cuando un agua de río que contiene grandes cantidades de partículas de suelo suspendidas se topa con agua de mar, que tiene una elevada concentración de iones, las partículas se coagulan para formar cieno. Los deltas de los ríos Mississippi y Nilo se formaron de esta manera (Figura 16.32).

16.12 TENSOACTIVOS

Hay muchas moléculas naturales y sintéticas que tienen una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica. Tales moléculas se llaman **tensoactivos** porque afectan la tensión superficial de la solución que las contiene. El tensoactivo clásico, el jabón, se remonta a los sumerios de 2500 A.C. Los jabones son sales de ácidos grasos y siempre se

Los jabones de tocador generalmente son jabón puro más colorantes y perfumes.

han preparado por la reacción de una grasa ((⟵) *pág. 110*) y un álcali, en un proceso llamado *saponificación*. El médico griego Galeno hizo referencia a esta receta y dijo que el jabón eliminaba la suciedad del cuerpo además de servir como tratamiento para las heridas.

$$\begin{array}{l} CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-O-CH_2 \\ CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-O-CH \\ CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-O-CH_2 \end{array} + 3\,NaOH \longrightarrow 3\,CH_3(CH_2)_{16}C(=O)-O^-Na^+ + \begin{array}{l} HO-CH_2 \\ HO-CH \\ HO-CH_2 \end{array}$$

tristearina (triestearato de glicerilo) — estearato de sodio (un jabón) — glicerol

El estearato de sodio es un jabón típico. La parte de hidrocarburo de cadena larga de la molécula es hidrofóbica, mientras que el grupo polar carboxilato ($C(=O)-O^-$) es hidrofílico.

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2$ [redacted]

extremo hidrofóbico — extremo hidrofílico

estearato de sodio

Además de los jabones, que se preparan con grasas y aceites naturales, se hacen muchos tensoactivos sintéticos a partir de productos de la refinación del petróleo o la hulla. Estos **detergentes** tienen estructuras moleculares parecidas a las de los jabones; es decir, tienen un extremo hidrocarbonado largo que es hidrofóbico y un extremo polar que es hidrofílico. Un tensoactivo sintético común es el laurilsulfato de sodio, que se usa en muchos champús.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OSO_3^-Na^+$$

laurilsulfato de sodio

Ejercicio 16.20 Estimación de presión osmótica

¿Qué tiene mayor presión osmótica, una solución 0.02 *m* de sacarosa o una solución 0.02 *m* de jabón ordinario? Explique su respuesta.

En soluciones acuosas, los tensoactivos tienden a juntarse para formar partículas huecas de tamaño coloidal llamadas micelas (Figura 16.33) que pueden transportar diversos materiales en su interior. Los extremos hidrofóbicos de las moléculas apuntan hacia el centro de la micela, y los hidrofílicos apuntan hacia afuera para poder interactuar con las moléculas de agua. El jabón ordinario es un tensoactivo y forma micelas en agua.

Juntos, un tensoactivo, agua y aceite, forman una emulsión, y el tensoactivo actúa como agente emulsificante.

Los jabones limpian porque el aceite y la grasa (que también son hidrofóbicos) se asocian a los centros hidrofóbicos de las micelas de jabón y se eliminan con el agua de enjuague (Figura 16.33). Un problema de los jabones ordinarios es que tienden a formar natas de sales insolubles cuando se usan con "agua dura" que contiene iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{2+}. Los tensoactivos sintéticos no forman tales sales insolubles y por esa razón se usan mucho para lavar, sobre todo en las regiones en que es común la dureza del agua.

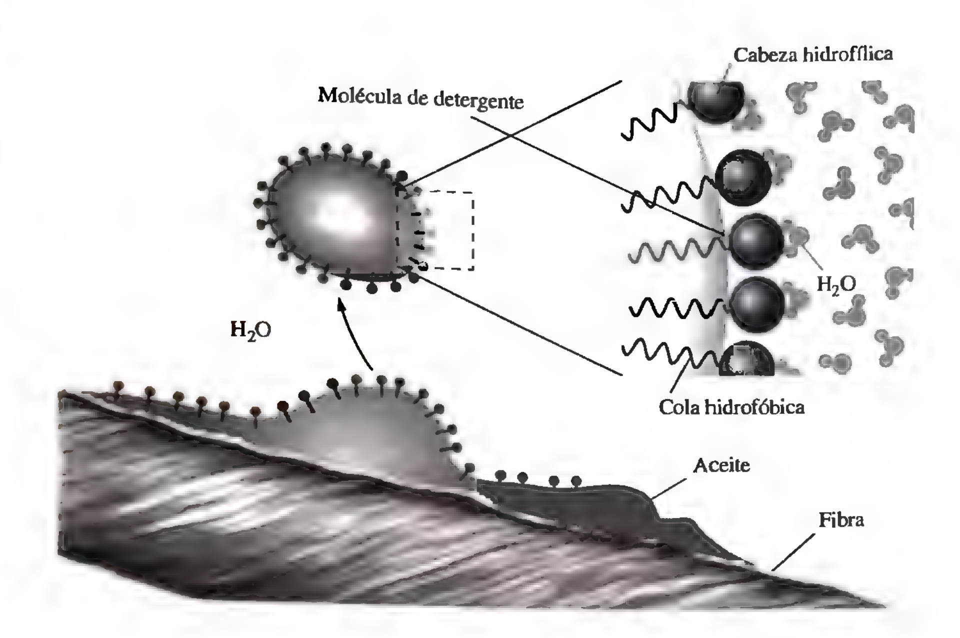


Figura 16.33 Acción limpiadora del jabón y los detergentes. Los extremos cargados hidrofílicos de las moléculas de jabón sienten una fuerte atracción por las moléculas de agua. Los extremos hidrocarbonados hidrofóbicos de las moléculas de jabón, que sienten mayor atracción por otros hidrocarburos que por el agua, se disuelven en cualesquier hidrocarburos con los que entran en contacto. Esto deja los extremos hidrofílicos de las moléculas de jabón expuestos a las moléculas de agua circundantes. Con la ayuda de una agitación mecánica, pequeñas partículas de material aceitoso pueden separarse y entrar en solución, estabilizadas por los extremos hidrofílicos de las moléculas de jabón, los cuales quedan en la superficie.

Problema sinóptico

Se le pide preparar tres mezclas a 25 °C que constan de (i) 25.0 g de CCl_4 y 100 mL de agua, (ii) 15.0 g de $CaCl_2$ y 125 mL de agua y (iii) 21 g de etilenglicol (CH_2OH-CH_2OH) y 150 mL de agua. Conteste las siguientes preguntas acerca de estas mezclas. Si alguno de los solutos no se disuelve en agua, es posible que algunas de las preguntas no apliquen. Consulte la sección 16.2 para determinar si se formará o no una solución.

(a) ¿Qué porcentaje por peso tiene la mezcla?
(b) ¿Qué fracción de masa tiene la mezcla?
(c) ¿Se forma una solución? (Si se forma, conteste el resto de las preguntas. Puede suponer que la densidad de la solución es de 1.0 g/mL.)
(d) Nombre las especies disueltas y dibuje un diagrama que represente la interacción entre las moléculas de disolvente (agua) y esas especies.
(e) Exprese la concentración de la solución en ppm.
(f) Exprese la concentración de la solución como molalidad.
(g) Calcule la solubilidad de AgCl en la mezcla.
(h) Calcule el punto de ebullición de la solución.
(i) Calcule el punto de congelación de la solución.
(j) Calcule la presión osmótica de la solución.

Para concluir

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- resumir las singulares propiedades del agua como disolvente y explicar a qué se deben (Sección 16.1).
- describir cómo líquidos, sólidos y gases se disuelven en un disolvente (Sección 16.2).
- predecir la solubilidad conociendo el soluto y el disolvente (Sección 16.2).

- predecir los efectos de la presión y la temperatura sobre la solubilidad de los gases en los líquidos (Sección 16.2).
- describir cómo los compuestos iónicos se disuelven en agua (Sección 16.2).
- predecir los cambios en la solubilidad de los compuestos iónicos al aumentar la temperatura (Sección 16.3).
- usar el producto de solubilidad de un compuesto poco soluble para predecir su solubilidad en agua pura y en presencia de un ion común (Sección 16.4).
- describir la composición de una solución en términos de porcentaje por peso, fracción de masa, partes por millón, partes por mil millones y partes por billón (Sección 16.5).
- explicar cómo concentraciones bajas de solutos tóxicos como el plomo pueden afectar la calidad del agua potable (Sección 16.5).
- explicar cómo se contamina el agua y cómo se limpia (Secciones 16.6, 16.7 y 16.8).
- usar molalidad para calcular las propiedades coligativas: abatimiento del punto de congelación, elevación del punto de ebullición y presión osmótica (Secciones 16.9 y 16.10).
- explicar el fenómeno de ósmosis inversa (Sección 16.10).
- describir los diversos tipos de coloides y sus propiedades (Sección 16.11).
- describir cómo funcionan los tensoactivos (Sección 16.12).

Términos fundamentales

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

abatimiento del punto de congelación *(16.9)*
biodegradable *(16.6)*
coagular *(16.11)*
coloide *(16.11)*
constante del producto de solubilidad *(16.4)*
demanda bioquímica de oxígeno *(16.6)*
detergentes *(16.12)*
efecto del ion común *(16.4)*
efecto Tyndall *(16.11)*
elevación del punto de ebullición *(16.9)*
emulsión *(16.11)*
energía de red *(16.2)*
fase continua *(16.11)*
fase dispersa *(16.11)*
fracción de masa *(16.5)*
hidratación *(16.1)*
hidrofílico *(16.2)*
hidrofóbico *(16.2)*
hipertónica *(16.10)*
hipotónica *(16.10)*
inmiscible *(16.2)*
insoluble *(16.2)*
isotónica *(16.10)*
ley de Henry *(16.2)*
membrana semipermeable *(16.10)*
micelas *(16.12)*
miscible *(16.2)*
molalidad *(16.9)*
no biodegradable *(16.6)*
ósmosis *(16.10)*
ósmosis inversa *(16.10)*
partes por billón *(16.5)*
partes por mil millones *(16.5)*
partes por millón *(16.5)*
porcentaje por peso *(16.5)*
presión osmótica *(16.10)*
propiedades coligativas *(16.9)*
solubilidad *(16.2)*
solubilidad molar *(16.4)*
solución no saturada *(16.2)*
solución saturada *(16.2)*
solución sobresaturada *(16.2)*
solvatación *(16.1)*
tensoactivos *(16.12)*

Preguntas para repasar y meditar

Problemas de desafío conceptual

PC-16.A. Las constantes del producto de solubilidad del cloruro de plata, AgCl, y el cromato de plata, Ag_2CrO_4, son 1.8×10^{-10} y 2.5×10^{-12}, respectivamente. Suponga que los iones cloruro, Cl^-(ac), y cromato, CrO_4^{2-}(ac), están presentes en la misma solución en concentraciones de 0.010 M cada uno. Se añade lentamente una solución estándar de iones plata, Ag^+(ac),

con una bureta a esta solución mientras se agita vigorosamente. El cloruro de plata sólido es blanco y el cromato de plata es rojo. ¿Qué concentración de iones Cl^-(ac) habrá en la mezcla cuando aparezca el primer indicio de color rojo en la mezcla?

PC-16.B. Las concentraciones expresadas en unidades de partes por millón y partes por mil millones a menudo no le dicen nada a la gente hasta que relacionan estos números pequeños y grandes con su propia experiencia.
(a) ¿Cuántos segundos es 1 ppm de un año?
(b) ¿Cuántos segundos es 1 ppmm de una vida (70 años)?

PC-16.C. Cuando un cuerpo de agua tiene tal abundancia de nutrimentos que hay un afloramiento de plantas, se dice que está eutroficado. En general, los peces no sobreviven mucho tiempo en aguas eutroficadas porque la elevada DBO del agua deja poco oxígeno para los peces. Suponga que alguien le pregunta cómo puede ser esto, en vista del hecho de que las plantas en crecimiento generan oxígeno como producto de la fotosíntesis. ¿Qué contestaría a esa persona?

PC-16.D. Suponga que quiere producir la temperatura más baja posible utilizando hielo, cloruro de sodio y agua para preparar un helado casero en un cilindro metálico de 1.5 L rodeado por refrigerante contenido en una cubeta de madera. Tiene todo el hielo, sal y agua que desee. ¿Qué haría?

Preguntas de repaso

1. ¿Cuáles de estos tipos generales de sustancias esperaría que se disuelvan fácilmente en agua?
   (a) Alcoholes
   (b) Hidrocarburos
   (c) Metales
   (d) Moléculas no polares
   (e) Moléculas polares
   (f) Sales
2. Describa la diferencia entre los siguientes términos aplicados a una solución: "sobresaturada", "saturada" y "no saturada".
3. Enuncie la ley de Henry. Cite tres factores que gobiernen la solubilidad de un gas en un líquido.
4. En general, ¿cómo cambia la solubilidad en agua de la mayor parte de los compuestos iónicos al elevarse la temperatura? Explique por qué.
5. ¿Cómo cambia la solubilidad de los gases en los líquidos al aumentar la temperatura? Explique.
6. ¿Qué concentración es más alta: 50 ppm, 500 ppmm o 0.05% por peso?
7. Estime su concentración en su universidad en partes por millón y en partes por mil.
8. Defina molalidad. ¿En qué difiere de la molaridad?
9. Escriba una expresión de constante del producto de solubilidad para una sal de la forma A_xB_y.
10. ¿Qué es más soluble en agua a 25 °C, CuBr ($K_{ps} = 5.3 \times 10^{-9}$) o CuCl ($K_{ps} = 1.9 \times 10^{-7}$)? Explique.
11. ¿Esperaría que se disuelva más $CaCO_3$ ($K_{ps} = 3.8 \times 10^{-9}$ a 25 °C) en agua pura o en una solución 0.01 M de $CaCl_2$? Explique su respuesta usando el principio de Le Chatelier.
12. Nombre cinco contaminantes del agua distintos.
13. Explique por qué la presión de vapor de un disolvente baja cuando está presente un soluto no volátil.
14. ¿Por qué se requiere una temperatura más alta para hervir una solución que contiene un soluto no volátil que para hervir el disolvente puro?
15. ¿Qué tiene más bajo punto de congelación: (a) una solución 1.0 *m* de NaCl, (b) una solución 1.0 *m* de $CaCl_2$, (c) una solución 1.0 *m* de etanol? Explique su decisión.
16. Escriba la ecuación de la presión osmótica y explique todos los términos.
17. ¿Cómo puede la presencia de un electrólito fuerte hacer que un coloide hidrofóbico se coagule?
18. Dibuje un ejemplo de molécula de jabón. Con base en su estructura, ¿por qué se le considera un tensoactivo?

Cómo se disuelven las sustancias

19. Explique por qué algunos líquidos son miscibles entre sí mientras que otros son inmiscibles. Utilizando sólo tres líquidos, dé un ejemplo de par miscible y uno de par inmiscible.
20. ¿Por qué el mismo sólido podría disolverse fácilmente en un líquido y ser casi insoluble en otro? Dé un ejemplo de tal comportamiento.
21. Sabiendo que la solubilidad del ácido oxálico a 25 °C es de 1 g por 7 g de agua, ¿cómo prepararía 1 L de solución saturada de ácido oxálico?
22. Se preparó una solución saturada de NH_4Cl añadiendo NH_4Cl sólido a agua hasta no poder disolver más NH_4Cl. La mezcla se sentía muy fría y tenía una capa de NH_4Cl no disuelto en el fondo. Cuando la mezcla alcanzó la temperatura ambiente, ya no había NH_4Cl sólido presente. Explique qué sucedió. ¿La solución seguía saturada?
23. La energía de red del $CaCl_2$ es de −2258 kJ/mol y la entalpía de hidratación del $CaCl_2$ es de +2175 kJ/mol. ¿El proceso de disolver $CaCl_2$ en agua es endotérmico o exotérmico?
24. Los ácidos simples como el fórmico, HCOOH, y el acético, CH_3COOH, son muy solubles en agua. En cambio, los ácidos grasos como el esteárico, $CH_3(CH_2)_{16}COOH$, y el palmítico, $CH_3(CH_2)_{14}COOH$, son insolubles en agua. Con base en lo que sabe acerca de la solubilidad de los alcoholes, explique la solubilidad de los ácidos orgánicos.
25. Si una solución de cierta sal en agua está saturada a cierta temperatura y se añaden unos cuantos cristales de la sal a la solución, ¿qué cree que suceda? ¿Qué sucede si la misma cantidad de cristales de sal se añade a una solución no saturada de la sal? ¿Qué cree que suceda si se baja lentamente la temperatura de esta segunda solución de sal?
26. Describa qué sucede cuando un sólido iónico se disuelve en agua. Haga un dibujo que incluya al menos tres iones positivos, tres iones negativos y una docena de moléculas de agua cercanas a los iones.
27. La presión parcial de O_2 en nuestros pulmones varía entre 25 mm Hg y 40 mm Hg. ¿Qué concentración de O_2 (en g/L) puede disolverse en agua a 37 °C cuando la presión parcial de O_2 es de 40 mm Hg? La constante de la ley de Henry para el O_2 a 37 °C es $.5 \times 10^{-6}$ mm Hg.
28. La constante de la ley de Henry para el nitrógeno en suero sanguíneo es aproximadamente 8×10^{-7} M/mm Hg. ¿Qué concentración de N_2 hay en la sangre de un buzo a una pro-

fundidad en la que la presión total es de 2.5 atm? El aire que el buzo está respirando tiene 78% de N_2 por volumen.

Producto de solubilidad

29. Escriba una ecuación química balanceada para el equilibrio que se da cuando se añade cada una de las siguientes sustancias al agua. Luego, escriba la expresión de K_{ps}.
(a) Carbonato de plomo(II) (b) Hidróxido de níquel(II)
(c) Fosfato de estroncio
30. Escriba una ecuación química balanceada para el equilibrio que se da cuando se añade cada una de las siguientes sustancias al agua. Luego, escriba la expresión de K_{ps}.
(a) Yoduro de cobre(I) (b) Sulfato de plata
(c) Carbonato de hierro(II)
31. Calcule la solubilidad de AuCl en agua, en mol/L.
32. Calcule la solubilidad de $PbBr_2$ en agua, en mol/L.
33. ¿Qué concentración del ion oro(III) (en miligramos por litro de solución) hay en una solución acuosa saturada de yoduro de oro(III)? Calcule la concentración del ion yoduro.
34. En una solución acuosa saturada de sulfato de plata, ¿qué concentración del ion Ag^+ hay en miligramos por 100 mL de solución a 25 °C? ¿Qué concentración tiene el ion SO_4^{2-} en miligramos por 100 mL de solución?
35. Calcule K_{ps} para HgI_2 dado que su solubilidad en agua es de 4.0×10^{-29} M.
36. La solubilidad de $PbCl_2$ en agua es de 1.62×10^{-2} M. Calcule K_{ps} para $PbCl_2$.
37. ¿Qué concentración de Cl^- (en mol/L) hay en una solución que es 0.05 M en $AgNO_3$ y contiene un poco de AgCl no disuelto?
38. ¿Qué molaridad tiene el ion Zn^{2+} en una solución saturada de $ZnCO_3$ que contiene 0.25 M de $NaCO_3$?

Unidades de concentración

39. Convierta 2.5 ppm a porcentaje por peso.
40. Convierta 73.2 ppm a porcentaje por peso.
41. Demuestre matemáticamente que 1 ppm equivale a 1 mg/kg.
42. Demuestre matemáticamente que 1 ppmm equivale a 1 μg/Kg.
43. ¿Qué masa (en gramos) de sacarosa hay en 1.0 kg de una solución de sacarosa al 0.25%?
44. ¿Cuántos gramos de etanol hay en 750 mL de una solución de etanol al 12%? (Suponga que la densidad es igual a la del agua.)
45. Una muestra de pintura a base de plomo contiene 60.5 ppm de plomo. La densidad de la pintura es de 8.0 lb/gal. ¿Qué masa de plomo (en gramos) estaría presente en 50 gal de esta pintura?
46. Una pintura contiene 200 ppm de plomo. Aproximadamente qué masa de plomo (en gramos) habrá en 1.0 cm^2 de esta pintura (densidad = 8.0 lb/gal) cuando 1 gal se aplica uniformemente a 500 $pies^2$ de pared?
47. El ácido clorhídrico se vende como solución acuosa concentrada. La concentración del HCl comerical es 12.0 M y su densidad es de 1.18 g/cm^3. Calcule el porcentaje por peso de HCl en la solución.
48. El ácido sulfúrico concentrado tiene una densidad de 1.84 g/cm^3 y es 18 M. ¿Qué porcentaje de H_2SO_4 por peso hay en la solución?
49. Usted necesita una solución acuosa de metanol (CH_3OH) 0.050 molal. ¿Qué masa de metanol tendría que disolver en 500 g de agua para preparar esta solución?
50. Usted quiere preparar una solución 1.0 m de etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, en agua. ¿Qué masa de etilenglicol necesita mezclar con 950 g de agua?

Contaminación y purificación del agua

51. ¿Cómo daña el plomo a los seres humanos? Cuando hay plomo en el agua potable, ¿en qué forma existe?
52. Los nutriólogos recomiendan seis vasos de 8 oz de agua al día. Si su agua potable contiene el nivel máximo de contaminación por arsénico permitido, ¿cuánto arsénico consumirá en una semana si sigue esa recomendación? (Vea la tabla 16.5.)
53. Una muestra de agua de pozo contiene 5 ppmm de clordano. ¿Se ha rebasado el nivel máximo de contaminación por clordano permitido? (Vea la tabla 16.5.)
54. Nombre tres clases de desechos industriales e ilustre cómo puede contaminar cada una el agua.
55. Nombre tres productos caseros comunes que, al tirarse por el caño, se convierten en contaminantes del agua. Nombre otros tres que no sean contaminantes.
56. ¿Qué puede pasarle a los organismos acuáticos si la DBO de los contaminantes de un arroyo excede la solubilidad del O_2 a la temperatura del arroyo. ¿Se aliviaría o empeoraría el problema si la corriente de agua es lenta?
57. ¿Por qué es necesario burbujear aire en un acuario?
58. ¿Qué significa el término "agua dura"?
59. El tratamiento de aguas negras generalmente es un proceso de tres etapas. ¿Qué tipos de contaminantes se eliminan en cada etapa?
60. Durante el tratamiento secundario del agua, es común rociar el agua en aire. ¿Qué propósito tiene esta acción?

Propiedades coligativas

61. ¿Qué punto de ebullición tiene una solución que contiene 0.200 mol de un soluto no electrólito, no volátil, en 100 g de benceno? El punto de ebullición normal del benceno es 80.10 °C, y K_b = 2.53 °C/molal.
62. ¿Qué punto de ebullición tiene una solución formada por 15.0 g de urea, $(NH_2)_2CO$ en 0.500 kg de agua?
63. Ordene las siguientes soluciones acuosas de menor a mayor punto de ebullición: (a) NaCl 0.10 m, (b) azúcar 0.10 m, (c) $CaCl_2$ 0.080 m.
64. Ordene las siguientes soluciones acuosas de mayor a menor punto de congelación: (a) azúcar 0.1 m, (b) NaCl 0.1 m, (c) $CaCl_2$ 0.08 m, (d) Na_2SO_4 0.04 m. (Suponga que todas las sales se disocian totalmente en solución.)
65. Usted agrega 0.255 g de un compuesto cristalino anaranjado con fórmula empírica $C_{10}H_8Fe$ a 11.12 g de benceno. El punto de ebullición de la solución es 80.26 °C. El punto de ebullición normal del benceno es 80.10 °C y K_b = 2.53 °C/molal. Determine la masa molar y la fórmula molecular del compuesto.
66. El antraceno es un hidrocarburo que se obtiene de la hulla y tiene la fórmula empírica C_7H_5. Para encontrar su fórmula molecular usted disuelve 0.500 g de antraceno en 30.0 g de benceno. El punto de ebullición de la solución es 80.34 °C. El punto de ebullición normal del benceno es 80.10 °C y K_b = 2.53 °C/molal. Determine la masa molar y la fórmula molecular del antraceno.

67. Si usa sólo agua y etilenglicol puro, $C_2H_4(OH)_2$, en el sistema de enfriamiento de su automóvil, ¿qué masa (en gramos) del glicol deberá añadir a cada cuarto de galón de agua para protegerla contra el congelamiento hasta −31.0 °C?

68. Se añadió algo de etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, al sistema de enfriamiento de un automóvil junto con 5.0 kg de agua.
(a) Si el punto de congelación de la solución es −15.0 °C, ¿qué masa (en gramos) del glicol se agregó?
(b) ¿Qué punto de ebullición tiene la mezcla de refrigerante?

69. Calcule la concentración de partículas de solutos no electrólitos en la sangre humana si la presión osmótica es de 7.53 atm a 37 °C, la temperatura del cuerpo.

70. Los animales de sangre fría y los peces tienen sangre que es isotónica con el agua de mar. Si el agua de mar se congela a −2.3 °C, ¿qué presión osmótica tiene la sangre de estos animales a 20.0 °C? (Suponga que la densidad es la del agua pura.)

Preguntas generales

71. ¿Qué diferencia hay entre solubilidad y miscibilidad?

72. Si 5 g de disolvente, 0.2 g de un soluto A y 0.3 g de un soluto B se mezclan para formar una solución, ¿qué porcentaje por peso de A hay en ella?

73. Calcule la solubilidad en agua del $PbSO_4$ en mol/L.

74. Calcule la solubilidad en agua del Ag_2SO_4 en mol/L.

75. Calcule la solubilidad molar del tiocianato de plata en agua pura y en agua que contiene NaSCN 0.01 M.

76. Calcule la solubilidad molar del cloruro de plomo(II) en agua pura. Compare este valor con la solubilidad molar del $PbCl_2$ en 255 mL de agua a los que se han añadido 25.0 mL de HCl 6.0 M. (Suponga que los volúmenes son aditivos.)

77. Una solución acuosa 10.0 M de NaOH tiene una densidad de 1.33 g/cm^3 a 20 °C. Calcule el porcentaje por peso de NaOH.

78. El amoniaco acuoso concentrado es 14.8 M y tiene una densidad de 0.90 g/cm^3. Calcule el porcentaje por peso de NH_3 en la solución.

79. Suponga que disuelve 45.0 g de etilenglicol, $C_2H_4(OH)_2$, en 0.500 L de agua. Calcule la molalidad y el porcentaje por peso de etilenglicol en la solución.

80. La dimetilglioxima (DMG) reacciona con el ion níquel(II) en solución acuosa para formar un compuesto de coordinación rojo brillante. Sin embargo, la DMG es insoluble en agua. Para tenerla en solución acuosa donde puede encontrar los iones Ni^{2+} primero hay que disolverla en un disolvente apropiado como etanol. Suponga que disuelve 45.0 g de DMG ($C_4H_8N_2O_2$) en 500 mL de etanol (C_2H_5OH, densidad = 0.7893 g/mL). Determine la molalidad y el porcentaje por peso de DMG en esta solución.

81. Acomode las siguientes soluciones acuosas de menor a mayor punto de ebullición: (a) etilenglicol 0.20 *m*, (b) Na_2SO_4 0.12 *m*, (c) $CaCl_2$ 0.10 *m*, (d) KBr 0.12 *m*.

82. Ordene las siguientes soluciones acuosas de mayor a menor punto de congelación: (a) etilenglicol 0.20 *m*, (b) K_2SO_4 0.12 *m*, (c) NaCl 0.10 *m*, (d) KBr 0.12 *m*.

83. La solubilidad de NaCl en agua a 100 °C es de 39.1 g/100 g de agua. Calcule el punto de ebullición de una solución saturada de NaCl.

84. La sal orgánica $(C_4H_9)_4NClO_4$ consta de los iones $(C_4H_9)_4N^+$ y ClO_4^-; se disuelve en cloroformo. ¿Qué masa (en gramos) de la sal se habrá disuelto si el punto de ebullición de una solución de la sal en 25.0 g de cloroformo es de 63.20 °C? El punto de ebullición normal del cloroformo es de 61.70 °C y K_b = 3.63 °C/molal. Suponga que la sal se disocia totalmente en solución.

85. Se prepara una solución disolviendo 9.41 g de $NaHSO_3$ en 1.00 kg de agua. La solución se congela a −0.33 °C. A partir de estos datos, decida cuál de las siguientes ecuaciones es la expresión correcta para la ionización de la sal.
(a) $NaHSO_3(ac) \rightleftharpoons Na^+(ac) + HSO_3^-(ac)$
(b) $NaHSO_3(ac) \rightleftharpoons Na^+(ac) + H^+(ac) + SO_3^{2-}(ac)$

86. En la investigación química a menudo enviamos compuestos recién sintetizados a laboratorios comerciales para su análisis. Estos laboratorios determinan el porcentaje por peso de C y H quemando el compuesto y captando el CO_2 y el H_2O que se desprenden. Ellos determinan la masa molar midiendo la presión osmótica de una solución del compuesto. Calcule las fórmulas empírica y molecular de un compuesto, C_xH_yCr, dada la siguiente información:
(a) El compuesto contiene 73.94% de C y 8.27% de H; el resto es cromo.
(b) A 25 °C, la presión osmótica de una solución de 5.00 mg del compuesto en 100 mL de cloroformo es de 3.17 mm Hg.

87. El ion Ca^{2+} del agua dura a menudo se precipita como $CaCO_3$ agregando cenizas de sosa, Na_2CO_3. Si la concentración del ion calcio en agua dura es 0.010 M, y si se añade Na_2CO_3 hasta que la concentración de ion carbonato es 0.050 M, ¿qué porcentaje del ion calcio se habrá eliminado del agua? (Puede ignorar la hidrólisis del ion carbonato.)

88. El cloruro de aluminio reacciona con ácido fosfórico para dar fosfato de aluminio, $AlPO_4$. El sólido existe en muchas de las mismas formas cristalinas que el SiO_2 y se usa industrialmente como base de adhesivos, aglomerantes y cementos.
(a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción del cloruro de aluminio con ácido fosfórico.
(b) Si parte de 152 g de cloruro de aluminio y 3.00 L de ácido fosfórico 0.750 M, ¿qué masa de $AlPO_4$ podrá aislar?
(c) Si coloca 25.0 g de $AlPO_4$ en suficiente agua pura para tener un volumen de exactamente 1 L, ¿qué concentraciones tendrán los iones Al^{3+} y PO_4^{3-} en el equilibrio?
(d) Si mezcla 1.50 L de Al^{3+} 0.0025 M (en forma de $AlCl_3$) con 2.50 L de Na_3PO_4 0.035 M, ¿se formará un precipitado de $AlPO_4$? Si así es, ¿qué masa de $AlPO_4$ precipitará?

Aplicación de conceptos

89. Utilizando los siguientes símbolos

etanol

agua

tetracloruro de carbono

dibuje diagramas en la nanoescala para el contenido de un vaso que contiene
(a) Agua y etanol
(b) Agua y tetracloruro de carbono

90. Utilizando los siguientes símbolos.
azúcar
agua
tetracloruro de carbono
dibuje diagramas en la nanoescala para el contenido de un vaso que contiene
(a) Agua y azúcar
(b) Tetracloruro de carbono y azúcar

91. Remítase a la figura 16.14 para determinar si las siguientes situaciones darían pie a una solución no saturada, saturada o sobresaturada.
(a) Se añaden 40 g de NH_4Cl a 100 g de H_2O a 80 °C
(b) Se añaden 100 g de LiCl a 100 g de H_2O a 30 °C
(c) Se añaden 120 g de $NaNO_3$ a 100 g de H_2O a 40 °C
(d) Se añaden 50 g de Li_2SO_4 a 200 g de H_2O a 50 °C

92. Remítase a la figura 16.14 para determinar si las siguientes situaciones darían pie a una solución no saturada, saturada o sobresaturada.
(a) Se añaden 120 g de RbCl a 100 g de H_2O a 50 °C
(b) Se añaden 30 g de KCl a 100 g de H_2O a 70 °C
(c) Se añaden 20 g de NaCl a 50 g de H_2O a 60 °C
(d) Se añaden 150 g de CsCl a 100 g de H_2O a 10 °C

93. Complete la siguiente tabla.

Compuesto	Masa del compuesto	Masa de agua	Fracción de masa	Porcentaje por peso	ppm
Sal de mesa	52 g	175 g	______	______	______
Glucosa	15 g	______	______	______	7×10^4
Metano	______	100. g	______	0.0025%	______

94. Complete la siguiente tabla.

Compuesto	Masa del compuesto	Masa de agua	Fracción de masa del soluto	Porcentaje por peso del soluto	ppm de soluto
Lejía	______	125 g	0.375	______	______
Glicerol	33 g	200 g	______	______	______
Acetileno	0.0015 g	______	______	0.0009%	______

95. Nombre dos sustancias que podría agregar a una solución saturada de hidróxido de calcio para reducir la concentración del ion Ca^{2+} en solución.

96. Nombre dos sustancias que podría agregar a una solución saturada de hidróxido de calcio para reducir la concentración del ion OH^- en solución.

97. Si se añade KI a una solución saturada de SrI_2, ¿la cantidad de SrI_2 sólido presente disminuirá, aumentará o no cambiará? ¿Y la concentración de ion Sr^{2+} en solución?

98. ¿Qué sucede en el nivel molecular cuando un líquido se congela? ¿Qué efecto tiene un soluto no volátil sobre este proceso? Comente acerca de la pureza del agua que se obtiene derritiendo un iceberg.

CAPÍTULO

17

La importancia de los ácidos y las bases

La acumulación de un ácido inorgánico, el ácido láctico, causa severos dolores musculares, pero en poco tiempo el dolor desaparece. Los ácidos son importantes en todos los aspectos de la química, desde la bioquímica hasta la química industrial • ¿Qué causa las propiedades ácidas de moléculas como las del ácido láctico? En el problema sinóptico se exploran algunas de estas preguntas.

En los capítulos 4 y 5 definimos los ácidos y las bases y vimos algunas de sus reacciones. Es difícil exagerar la importancia de los ácidos y las bases. Las soluciones acuosas, tan comunes, casi siempre tienen cierto grado de acidez o de basicidad, y dichas soluciones abundan en nuestro entorno y en todos los seres vivos. La fotosíntesis y la respiración, los dos procesos biológicos más importantes en el planeta, dependen de reacciones ácido-base. El dióxido de carbono, CO_2, es el compuesto que produce el ácido más importante en la Naturaleza. El agua de lluvia es ligeramente ácida a causa del CO_2 disuelto, y la lluvia ácida es el resultado de una acidificación adicional por los contaminantes SO_2 y NO_2. Los océanos son ligeramente básicos, lo mismo que muchas aguas subterráneas y superficiales. El agua natural también puede ser ácida; cuanto más ácida es el agua, más fácilmente pueden disolverse en ella metales como el plomo de las tuberías o de las uniones soldadas. Los ácidos y las bases son importantes catalizadores en los procesos naturales e industriales.

Debido a su importancia, los ácidos y las bases han sido estudiados desde hace mucho tiempo. En 1777 Antoine Lavoisier propuso que el oxígeno era el elemento que hacía ácido a un ácido, y hasta derivó el nombre *oxígeno* de vocablos griegos que significan "formador de ácidos". Sin embargo, en 1808 se descubrió que el compuesto gaseoso HCl, que se disuelve en agua para dar ácido clorhídrico, sólo contiene hidrógeno y cloro. Posteriormente se hizo obvio que el hidrógeno, no el oxígeno, es común a todos los ácidos en solución acuosa. Además, se demostró que las soluciones acuosas tanto de ácidos como de bases conducen la corriente eléctrica, es decir, son electrólitos, y esto implica la presencia de iones. En 1887 el químico sueco Svante Arrhenius propuso que los ácidos *se ionizan en solución acuosa para producir iones hidrógeno y aniones*; las bases *se ionizan para producir iones hidróxido y cationes*. Las teorías actuales sobre los ácidos y las bases se basan en que el ion hidronio, H_3O^+, imparte características ácidas a las soluciones acuosas, y el ion hidróxido, OH^-, les imparte características básicas.

Los protones o iones hidrógeno, por su pequeño tamaño y elevado densidad de carga, casi siempre se asocian a moléculas de agua cuando están en solución acuosa y suelen representarse como H_3O^+, iones hidronio **(⇐ pág. 152).**

17.1 EL CONCEPTO DE ÁCIDOS Y BASES DE BRØNSTED

Al introducir las reacciones ácido-base ***(⇐ pág. 152)*** nos apoyamos en la sencilla teoría de ácidos y bases de Arrhenius. Sin embargo, un problema importante del concepto ácido-base de Arrhenius es que ciertas sustancias, como el amoniaco (NH_3), producen soluciones básicas y reaccionan con los ácidos, pero no contienen iones hidróxido. En 1923, J. N. Brønsted de Dinamarca y T. M. Lowry de Inglaterra propusieron de manera independiente una nueva forma de definir los ácidos y las bases. Según Brønsted y Lowry, un ácido puede donar un protón a otra sustancia, mientras que una base puede aceptar un protón de otra sustancia. Para que ocurra una reacción ácido-base, un ácido debe donar un protón (esto es, un ion H^+) y una base debe aceptar el protón. NH_3 es una base porque puede aceptar un protón para formar NH_4^+.

Dado que Brønsted y sus estudiantes desarrollaron estas ideas mucho más extensamente que Lowry, ahora se les conoce como la teoría de Brønsted de los ácidos y las bases.

Transferencias de protones en reacciones ácido-base

Para ver cómo funciona la idea de Brønsted, examinemos un ácido y una base representativos en solución acuosa. El ácido nítrico (HNO_3) es un electrólito fuerte y por tanto un ácido fuerte; se ioniza prácticamente por completo para dar iones hidronio y iones nitrato cuando se disuelve en agua. Para indicar la ionización total escribimos la ecuación con una sola flecha.

Una sustancia iónica que se disuelve en agua es un electrólito fuerte **(⇐ pág. 103).** Un ácido fuerte se ioniza totalmente y es un electrólito fuerte.

$$HNO_3(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$$

ácido nítrico
un ácido fuerte
100% ionizado

Retrato de un científico • *Johannes Nicolaus Brønsted (1879–1947) y Thomas M. Lowry (1874–1936)*

Hijo de un ingeniero civil, Johannes N. Brønsted tenía pensado dedicarse a la ingeniería, pero se interesó más en la química y cambió de carrera en la universidad. La Universidad de Copenhague seleccionó a Brønsted para una nueva posición como profesor de química, después de que en ella obtuvo su doctorado en 1908. Brønsted publicó muchos trabajos y libros importantes sobre solubilidad, la interacción de los iones en solución, y termodinámica. Durante la Segunda Guerra Mundial, Brønsted se distinguió por su firme oposición a la invasión nazi de Dinamarca. En 1947 Brønsted fue electo para un puesto en el parlamento danés, pero murió en diciembre de ese año, antes de que pudiera entrar en funciones.

Thomas M. Lowry recibió su doctorado de la University of London en 1899. Sus puestos incluyeron conferencista en química en la Westminster Training College, jefe del Departamento de Química de la Guy's Hospital Medical School y profesor de química en la University of London. En 1920 Lowry fue nominado para una nueva posición en físico-química en la Cambridge University. Al trabajar en forma independiente de Brønsted, Lowry desarrolló muchas de las mismas ideas acerca de los ácidos y las bases, pero no las llevó tan lejos.

Johonnes N. Brønsted. (*Colecciones especiales, Biblioteca Van Pelt, University of Pennsylvania*)

Thomas M. Lowry. (*Colecciones especiales, Biblioteca Van Pelt, University of Pennsylvania*)

Lowry recibió un amplio reconocimiento por parte de los químicos orgánicos y físicos por sus extensos estudios sobre las propiedades de los isómeros ópticos (⇐ *pág. 431*).

En contraste, un ácido débil no se ioniza totalmente, así que es un electrólito débil. El fluoruro de hidrógeno, HF, es un ácido débil y su ionización en agua se escribe así:

$$HF(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

fluoruro de hidrógeno
ácido débil
< 5% ionizado

La doble flecha indica un equilibrio entre los productos y los reactivos. El hecho de que la ionización sea mucho menor que el 100% nos indica que es un proceso que favorece a los reactivos.

Una base de Brønsted representativa es el amoniaco gaseoso, NH_3. El amoniaco es un electrólito débil y por tanto una base débil. Cuando se disuelve, establece un equilibrio con iones amonio, NH_4^+(ac) y iones hidróxido, OH^-(ac). Este proceso también favorece a los reactivos y, a menos que la solución esté muy diluida, menos del 5% del amoniaco se ioniza. Es común decir que una solución de amoniaco en agua es una solución de *hidróxido de amonio*, pero éste no es un buen nombre porque la mayor parte de lo que está disuelto consiste en moléculas de amoniaco, no iones amonio e hidróxido.

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$$

amoniaco
una base débil
< 5% ionizado

Ejercicio 17.1 Uso del principio de Le Chatelier

Utilizando el principio de Le Chatelier (*pág. 586*), explique por qué se ioniza un mayor porcentaje de NH_3 en una solución acuosa muy diluida que en una menos diluida.

El papel del agua como ácido o como base

El aspecto más importante del HNO_3, HF, NH_3 y otros ácidos y bases de Brønsted es que en solución acuosa todos reaccionan con las moléculas del agua. Una molécula de agua *acepta un protón* de un ácido como el ácido nítrico, mientras que una molécula de agua *dona un protón* a una base como una molécula de amonio. Según la definición de Brønsted, el agua funciona como base en presencia de un ácido y como ácido frente a una base. Por tanto, el agua exhibe propiedades tanto ácidas como básicas. Decimos que una molécula de agua es **anfiprótica:** *puede donar o aceptar protones*, dependiendo de las circunstancias. Las dos reacciones generales del agua con los ácidos (HA) y las bases (B) son:

$$\underset{\text{ácido}}{HA} + \underset{\text{base}}{H_2O} \longrightarrow H_3O^+ + A^-$$

y

$$\underset{\text{base}}{B} + \underset{\text{ácido}}{H_2O} \longrightarrow BH^+ + OH^-$$

Ejercicio 17.2 Reacciones ácido-base del agua

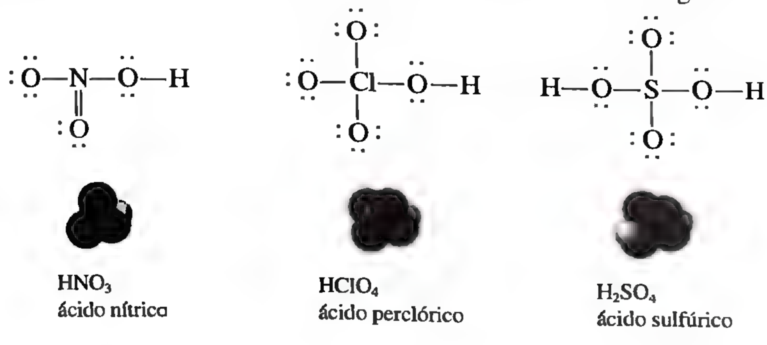
Complete las siguientes ecuaciones: (*Sugerencia:* CH_3NH_2 y $(CH_3)_2NH$ son bases.)

(a) $HCN + H_2O \rightarrow$ (c) $CH_3NH_2 + H_2O \rightarrow$

(b) $HBr + H_2O \rightarrow$ (d) $(CH_3)_2NH + H_2O \rightarrow$

17.2 COMPORTAMIENTO ÁCIDO-BASE Y ESTRUCTURA MOLECULAR

Es posible aplicar lo que sabemos sobre estructura molecular para explicar el comportamiento ácido-base. Un ácido de Brønsted debe contener un protón susceptible de ser donado. Los átomos de hidrógeno enlazados a átomos muy electronegativos como el oxígeno o un halógeno son ácidos. El átomo muy electronegativo atrae los electrones del enlace y los aleja del átomo de hidrógeno, haciéndolo que se parezca más a un protón no enlazado y facilita su transferencia a una base. Los ácidos fuertes comunes (*pág. 153, Tabla 4.2*) se ajustan perfectamente a esta regla. En el HCl, HBr y HI el hidrógeno está enlazado a un átomo de halógeno. En el HNO_3, $HClO_4$ y H_2SO_4, el hidrógeno está unido a un oxígeno que está conectado a otro átomo electronegativo.



Estos tres ácidos se llaman **oxiácidos** porque el hidrógeno está unido directamente al oxígeno. Para ser un ácido fuerte, un oxiácido inorgánico debe tener al menos dos átomos de oxígeno más que átomos de hidrógeno. Si hay menos, el oxiácido es un ácido débil, como en el caso del ácido fosfórico, H_3PO_4.

Para aceptar un protón y actuar como base de Brønsted, una molécula o ion debe tener un *par de electrones no compartidos*. También es bueno que el ion tenga carga negativa, ya que ésta puede atraer y retener un protón. Las bases de Brønsted fuertes como el ion hidróxido, OH^-, el ion sulfuro, S^{2-}, el ion óxido, O^{2-}, el ion amido, NH_2^- y el ion hidruro, H^-, aceptan protones fácilmente, mientras que las bases de Brønsted débiles lo hacen con menor facilidad. (Observe que esto amplía considerablemente el número de especies de base fuerte, en comparación con la tabla 4.2, (⇐ *pág. 153.*) Además, hay muchas bases débiles que son iones negativos con pares de electrones no compartidos. Como ejemplos podemos citar a CN^-, F^- y CH_3COO^-. Ya hemos visto que las moléculas neutrales que tienen pares solitarios, como NH_3 y H_2O, pueden actuar como bases de Brønsted débiles.

Ejercicio 17.3 Ácidos y bases de Brønsted

Identifique cada molécula o ion como ácido o base de Brønsted. ¿Cuáles ácidos son fuertes?

(a) HBr (b) Br^- (c) HNO_2 (d) PH_3 (e) H_2SO_3 (f) $HClO_3$ (g) CN^-

Algunos alimentos naturales que contienen ácidos orgánicos. Como puede verse, los cítricos no son los únicos frutos ácidos. *(C.D. Winters)*

Ácidos y bases orgánicos

Muchos ácidos débiles son ácidos orgánicos que contienen el grupo funcional —COOH (ácidos carboxílicos, ⇐ *pág. 110*). Aunque las moléculas de ácidos carboxílicos por lo general contienen muchos átomos de hidrógeno, sólo el que está unido al átomo de oxígeno del grupo carboxilo es lo bastante positivo como para ionizarse en solución acuosa. El átomo de oxígeno de la parte —OH del grupo carboxilo es electronegativo, y el segundo oxígeno del grupo carboxilo también atrae los electrones alejándolos del átomo de hidrógeno. Juntos, estos átomos de oxígeno hacen que el grupo —OH sea todavía más polar y el átomo de hidrógeno sea más ácido. Los enlaces C—H de los ácidos orgánicos son relativamente no polares y además son fuertes, por lo que estos átomos de hidrógeno *no* son ácidos. Además, los aniones que se forman por la pérdida de un protón, como el ion acetato, CH_3COO^-, se estabilizan por resonancia (⇐ *pág. 375*).

$CH_3—C(=\ddot{O})—\ddot{O}H$ ← átomo de oxígeno que atrae electrones (=O); ← hidrógeno ácido (OH)

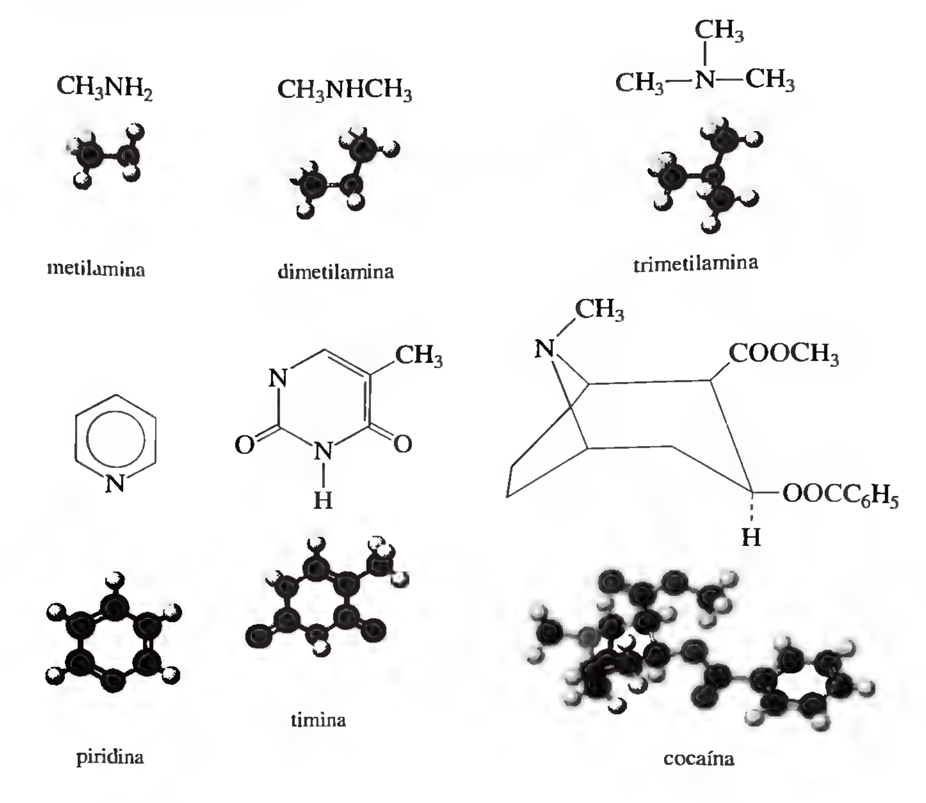
ácido acético

$CH_3—C(=O)—O^- \longleftrightarrow CH_3—C(—O^-)=O$

ion acetato

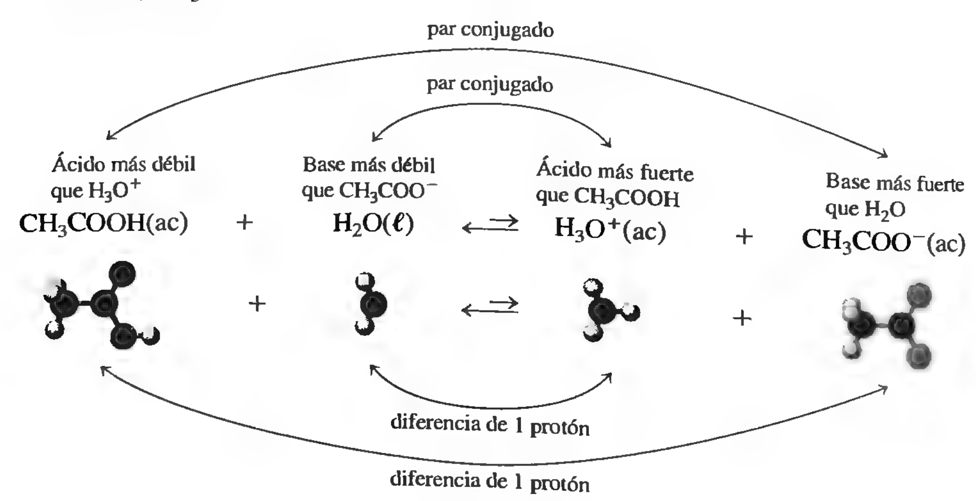
Las **aminas** son compuestos que, al igual que el amoniaco, tienen un átomo de nitrógeno con tres de sus electrones de valencia en enlaces covalentes y un par de electrones no enlazados en el átomo de nitrógeno. Como el amoniaco, las aminas reaccionan como bases débiles con el agua. Muchos compuestos naturales, como la piridina, derivada del alquitrán de hulla; las bases del DNA y RNA, como la timina; y los alcaloides vegetales como la cocaína, contienen grupos funcionales amina.

Algunas estructuras amínicas



Pares ácido-base conjugados

Siempre que un ácido dona un protón a una base, se forman un nuevo ácido y una nueva base. Esto puede entenderse examinando la reacción entre el ácido acético, CH_3COOH, y el agua. Los productos de la reacción son un nuevo ácido, H_3O^+, y una nueva base, CH_3COO^-.



Las estructuras del CH_3COOH y el CH_3COO^- difieren en un solo protón, lo mismo que las estructuras del H_2O y el H_3O^+.

Un par de moléculas o iones *relacionados entre sí por la pérdida o ganancia de un solo protón* se llama **par ácido-base conjugado**. Todo ácido de Brønsted tiene una

base conjugada, y cada base de Brønsted tiene un ácido conjugado. La base conjugada puede derivarse de la fórmula de un ácido quitando un ion H^+; es decir, eliminando H^+ y haciendo a la carga de la porción restante del ácido una unidad más negativa. Por ejemplo, la base conjugada del ácido HCN es el ion CN^-. El ácido conjugado puede derivarse de la fórmula de una base añadiendo un ion H^+ a la base; es decir, agregando H^+ y haciendo a la carga de la base una unidad más positiva. Así, el ácido conjugado del ion Cl^- es HCl; el ácido conjugado de NH_3 es NH_4^+.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.1 Determinación de pares ácido-base conjugados

Determine el ácido o base conjugado de las siguientes bases o ácidos.
(a) HClO (b) O^{2-} (c) CH_3COOH (d) OH^- (e) Cl^- (f) H_2SO_4

Respuesta (a) ClO^- (b) OH^- (c) CH_3COO^- (d) H_2O (e) HCl (f) HSO_4^-

Explicación La diferencia entre un ácido y su base conjugada o una base y su ácido conjugado es un protón. Si un ion o molécula *no tiene* un protón ácido y participa en una reacción ácido-base, deberá actuar como base y ganar un protón. Los iones de (b) y (e) son de este tipo. En (b), el ion óxido sólo puede ganar un protón, así que es una base y su ácido conjugado es OH^-. (Generalmente pensamos en OH^- como una base, pero en este contexto es un ácido conjugado del ion O^{2-}.) En (e), el Cl^- no tiene protones, así que es una base, y al aceptar un protón se convierte en HCl. El ion hidróxido (d), aunque contiene un protón, es una base en solución acuosa y gana un protón, así que su ácido conjugado es H_2O. En (a), (c) y (f) hay presentes protones ácidos, así que son ácidos y sus bases conjugadas son los iones que tienen un protón menos. En el caso de (a) la base conjugada es ClO^-. Para (c) la base conjugada es CH_3COO^-. Para (f) la base conjugada es HSO_4^-.

Práctica de resolución de problemas 17.1

(a) ¿Cuál es la base conjugada de H_2CO_3? ¿De HNO_3? (b) ¿Cuál es el ácido conjugado de NH_3? ¿De CN^-?

Ejercicio 17.4 Determinación de ácidos y bases conjugados

Llene los huecos de la siguiente tabla de ácidos y bases.

Ácido	Base conjugada	Base	Ácido conjugado
$H_2PO_4^-$	______	______	H_2O
______	PO_4^{3-}	NH_2^-	______
HSO_4^-	______	ClO_4^-	______
HF	______	______	HBr

Ejercicio 17.5 Cómo hacer que un ácido actúe como base

Dibuje la estructura de Lewis del ácido acético. Suponga ahora que un poco de ácido acético se disuelve en ácido sulfúrico puro, un ácido muy fuerte. ¿Qué clase de química ácido-base podría haber y qué reacciones ocurrirían? Si las moléculas de ácido acético actuaran como base, ¿qué característica estructural les permitiría aceptar protones de las moléculas de ácido sulfúrico?

17.3 ÁCIDOS Y BASES POLIPRÓTICOS

Hasta ahora hemos hablado principalmente de ácidos de Brønsted que pueden donar un solo protón por molécula, como el fluoruro de hidrógeno (HF), el cloruro de hidrógeno (HCl), el ácido nítrico (HNO_3) y el ácido cianhídrico (HCN). Éstos se llaman **ácidos monopróticos.** Asimismo, una base que sólo puede aceptar un protón por molécula, como el NH_3, es una **base monoprótica.**

Algunos ácidos pueden donar más de un protón. Éstos se llaman **ácidos polipróticos** e incluyen el ácido sulfúrico (H_2SO_4), el ácido carbónico (H_2CO_3), el ácido fosfórico (H_3PO_4), el ácido oxálico ($H_2C_2O_4$ o $HO_2C—CO_2H$) y otros ácidos orgánicos con dos o más grupos carboxilo ($—CO_2H$).

Muchas reacciones químicas ocurren en pasos que pueden representarse con ecuaciones individuales. A veces sólo se observa la reacción global y sólo se escribe la ecuación global.

En solución acuosa, un ácido poliprótico como el H_2SO_4 dona sus protones a moléculas de agua por pasos. En el primer paso se forma el ion hidrógeno sulfato. El ácido sulfúrico es un ácido fuerte, así que esta primera ionización es total.

$$\underset{\text{ácido}}{H_2SO_4(ac)} + \underset{\text{base}}{H_2O(\ell)} \longrightarrow \underset{\text{base}}{HSO_4^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_3O^+(ac)}$$

Luego, el ion hidrógeno sulfato, HSO_4^-, dona un protón a otra molécula de agua. En este caso se establece un equilibrio porque el ion hidrógeno sulfato es un ácido débil.

$$\underset{\text{ácido}}{HSO_4^-(ac)} + \underset{\text{base}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{SO_4^{2-}(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_3O^+(ac)}$$

El ion hidrógeno sulfato es anfiprótico y puede funcionar como base monoprótica o ácido monoprótico. Sin embargo, se sabe que actúa como ácido débil en solución acuosa y a menudo se le utiliza para elevar la acidez de aguas termales y de albercas, donde se agrega como $NaHSO_4$. También es un ingrediente de los limpiadores para tazas de inodoro.

Ejercicio 17.6 Ácidos polipróticos

(a) Escriba ecuaciones para dos reacciones por pasos que ocurran cuando el ácido oxálico (HOOC—COOH) actúa como ácido poliprótico en solución acuosa. (b) Escriba ecuaciones para los tres pasos de ionización del ácido fosfórico, H_3PO_4.

Ejercicio 17.7 Explicación de la fuerza de los ácidos

Examine la carga que tiene el ion hidrógeno sulfato. ¿Qué tiene que ver esto con el hecho de que este ion sea un ácido más débil que el H_2SO_4?

También hay **bases polipróticas,** sustancias que pueden aceptar más de un protón, aunque lo hacen uno a la vez. Las bases polipróticas más comunes son los aniones de los ácidos polipróticos como PO_4^{3-} (del ácido fosfórico), CO_3^{2-} (del ácido carbónico) y $C_2O_4^{2-}$ (del ácido oxálico). Una base poliprótica muy fuerte, el ion sulfuro (S^{2-}), puede aceptar dos protones. La primera reacción es total, y produce el ion hidrógeno sulfuro.

$$\underset{\text{base}}{S^{2-}(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \longrightarrow \underset{\text{ácido}}{HS^-(ac)} + \underset{\text{base}}{OH^-(ac)}$$

TABLA 17.1 Ácidos y bases polipróticos

Forma ácida	Forma anfiprótica	Forma básica
H_2S (ácido sulfhídrico)	HS^- (ion hidrógeno sulfuro o bisulfuro)	S^{2-} (ion sulfuro)
H_3PO_4 (ácido fosfórico)	$H_2PO_4^-$ (ion dihidrógeno fosfato)	HPO_4^{2-} (ion hidrógeno fosfato)
$H_2PO_4^-$ (ion dihidrógeno fosfato)	HPO_4^{2-} (ion hidrógeno fosfato)[1]	PO_4^{3-} (ion fosfato)
H_2CO_3 (ácido carbónico)	HCO_3^- (ion hidrógeno carbonato o bicarbonato)[1]	CO_3^{2-} (ion carbonato)
$H_2C_2O_4$ (ácido oxálico)	$HC_2O_4^-$ (ion hidrógeno oxalato)	$C_2O_4^{2-}$ (ion oxalato)

[1]La naturaleza anfiprótica de HPO_4^{2-} y HCO_3^- es especialmente importante en las reacciones químicas que ocurren en los organismos vivos. (Véase la Sección 17.9.)

Luego la segunda reacción produce ácido sulfhídrico, H_2S.

$$\underset{\text{base}}{HS^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}}{H_2S(ac)} + \underset{\text{base}}{OH^-(ac)}$$

La especie anfiprótica HS^- se forma en el primer paso y reacciona en el segundo.

Para una especie anfiprótica como HS^-, un par ácido-base conjugado está definido por el hecho de que se gane o se pierda un protón. Cuando HS^- actúa como ácido, el par conjugado es HS^-/S^{2-}; cuando actúa como base, el par conjugado es H_2S/HS^-. Las relaciones entre los ácidos y bases polipróticos y sus aniones anfipróticos se muestran en la tabla 17.1.

Ejercicio 17.8 Bases polipróticas

(a) Escriba ecuaciones para tres reacciones por pasos que ocurran cuando el ion PO_4^{3-} actúa como base poliprótica en solución acuosa. (b) Escriba ecuaciones para las dos reacciones por pasos que ocurren cuando el ion CO_3^{2-} actúa como base poliprótica en solución acuosa.

Ejercicio 17.9 Aminas polipróticas

El compuesto etiléndiamina tiene la fórmula molecular $C_2H_8N_2$ (*← pág. 386*). Escriba la estructura condensada de esta molécula y explique por qué 1 mol reacciona con 2 mol de HCl.

Ácido sulfúrico

El ácido sulfúrico, la principal sustancia química comercial (véase la tercera de forros), se usa en la industria del petróleo, en la producción de acero, en las baterías de automóviles, en la fabricación de fertilizantes y en muchos productos más. Puesto que la elaboración del ácido sulfúrico es la más económica de todos los ácidos, es el primero que se considera cuando se requiere un ácido.

El azufre se encuentra en forma muy pura en depósitos subterráneos en Estados Unidos a lo largo de la costa del Golfo de México, y se extrae por medio del *proceso Frasch* (Figura 17.1). También se producen grandes cantidades de azufre a partir del petróleo (que a menudo contiene compuestos de azufre). El ácido sulfúrico también

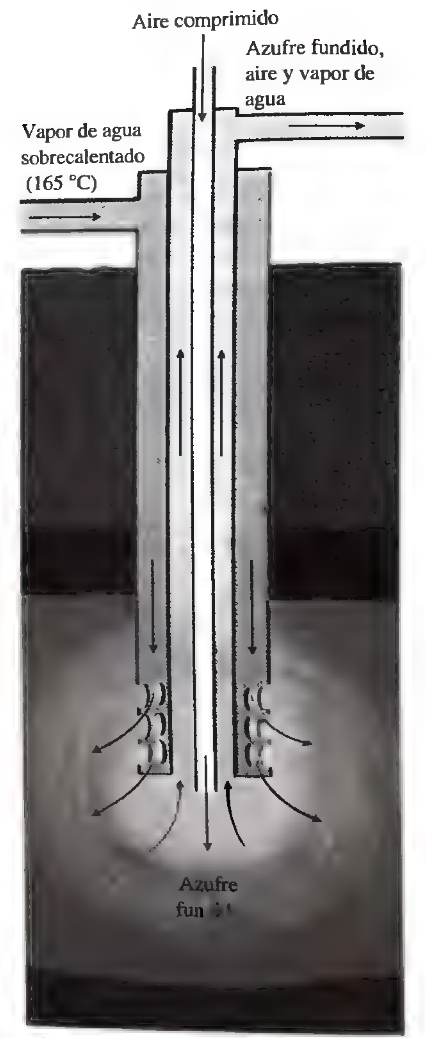


Figura 17.1 Proceso Frasch para extraer azufre. Se inyecta vapor de agua sobrecalentado junto con aire comprimido a un estrato subterráneo que contiene azufre. El azufre fundido sale como una espuma por el tubo interior. Casi todo el azufre que se extrae se convierte en ácido sulfúrico.

ácido sulfúrico

puede producirse directamente a partir del dióxido de azufre proveniente de la fundición de cobre o de plomo. Si este dióxido de azufre no se recuperara, contaminaría el entorno.

El azufre se convierte en ácido sulfúrico en cuatro pasos, llamados colectivamente *proceso de contacto*. En el primer paso el azufre se quema en aire para dar principalmente dióxido de azufre:

$$S_8(s) + 8\ O_2(g) \longrightarrow 8\ SO_2(g)$$

Luego, el SO_2 se convierte en SO_3 sobre una superficie caliente con actividad catalizadora, como el platino o el pentóxido de vanadio:

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{catalizador}} 2\ SO_3(g)$$

El siguiente paso convierte el trióxido de azufre en ácido sulfúrico por la adición de una molécula de agua a una de SO_3. La mejor manera es hacer burbujear el SO_3 en H_2SO_4 para formar ácido pirosulfúrico.

El ácido sulfúrico no se produce burbujeando SO_3 directamente en agua porque la gran cantidad de energía térmica que se desprende crea una niebla del ácido que es estable y difícil de manejar.

$$\underset{\text{ácido sulfúrico}}{SO_3(g) + H_2SO_4(\ell)} \longrightarrow \underset{\text{ácido pirosulfúrico}}{H_2S_2O_7(\ell)}$$

y luego diluir el $H_2S_2O_7$ con agua:

$$H_2S_2O_7(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_2SO_4(ac)$$

La reacción neta es una molécula de H_2SO_4 por cada molécula de SO_3.

Más de la mitad del ácido sulfúrico que se fabrica se utiliza para elaborar fertilizantes de fosfato. El fósforo ocurre en la Naturaleza como fosfato de calcio en minerales de apatita con la fórmula general $Ca_5(PO_4)_3X$, donde X es un anión como F^-, OH^- o Cl^-. Estos minerales no son lo bastante solubles en agua como para que las

Azufre puro. Una vez que el azufre se ha llevado a la superficie por el proceso Frasch y enfriado hasta solidificarse, se maneja con palas mecánicas como si fuera roca o tierra. *(F. Grehan/Photo Researchers, Inc.)*

plantas puedan absorber los iones fosfato que necesitan. Si el fosfato insoluble se trata con ácido sulfúrico, se forma un dihidrógeno fosfato soluble. La reacción con la fluoroapatita es

$$2\ Ca_5(PO_4)_3F(s) + 7\ H_2SO_4(ac) + 17\ H_2O(\ell) \longrightarrow \underset{\text{dihidrógeno fosfato de calcio}}{3\ Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O(s)} + \underset{\text{yeso}}{7\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O(s)} + 2\ HF(g)$$

fluoroapatita

Ácido fosfórico

El ácido fosfórico se cuenta entre las diez sustancias químicas industriales que se producen en mayor cantidad (véase la tercera de forros). Se prepara a partir del ácido sulfúrico y la fluoroapatita:

$$Ca_5(PO_4)_3F(s) + 5\ H_2SO_4(ac) + 10\ H_2O(\ell) \longrightarrow 3\ H_3PO_4(ac) + 5\ CaSO_4 \cdot 2\ H_2O(s) + HF(g)$$

Observe cómo en esto reacción la proporción molar de fluoroapatita-ácido sulfúrico es de 1:5, mientras que en la reacción que produce dihidrógeno fosfato de calcio la proporción molar es de 2:7. Las diferentes proporciones originan diferentes productos de reacción.

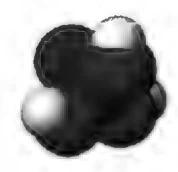
El ácido fosfórico también se elabora por un proceso de tres pasos al hacer reaccionar primero la fluoroapatita con arena (SiO_2) y coque (una forma de carbono) en un horno de arco eléctrico a 2000 °C.

$$4\ Ca_5(PO_4)_3F(s) + 18\ SiO_2(s) + 15\ C(s) \longrightarrow 18\ CaSiO_3(s) + 2\ CaF_2(\ell) + 15\ CO_2(g) + 3\ P_4(g)$$

Una vez condensado el fósforo gaseoso, se quema en oxígeno para formar el óxido P_4O_{10}, que luego se hace reaccionar con agua para dar ácido fosfórico, un ácido débil.

$$P_4(s) + 5\ O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s)$$

$$P_4O_{10}(s) + 6\ H_2O(\ell) \longrightarrow 4\ H_3PO_4(ac)$$



ácido fosfórico

Casi todo el ácido fosfórico se utiliza en la fabricación de fertilizantes y para tratar productos de acero. El ácido fosfórico elaborado a partir de fósforo altamente purificado, se emplea en la fabricación de aditivos para alimentos y detergentes (⇦ *pág. 758*).

El ácido fosfórico es uno de los ingredientes de las bebidas gaseosas

17.4 LA AUTOIONIZACIÓN DEL AGUA

Aun cuando el agua se purifica cuidadosamente, conduce una corriente eléctrica minúscula. Esto indica que el agua pura contiene una concentración muy baja de iones. Éstos se forman cuando las moléculas de agua reaccionan entre sí para producir iones hidronio y iones hidróxido en un proceso llamado **autoionización.**

$$\underset{\text{base}}{H_2O(\ell)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

En esta reacción, una molécula de agua acepta un protón (actúa como base) miestras que la otra dona un protón (actúa como ácido). El equilibrio entre las moléculas de agua y los iones hidronio e hidróxido favorece mucho a los reactivos, así que las concentraciones de los iones en agua pura son muy bajas (1.0×10^{-7} M a 25 °C). No obstante, la autoionización del agua es muy importante para entender cómo funcionan los ácidos y las bases en soluciones acuosas. Como sucede en cualquier reacción en equilibrio, podemos escribir una expresión de la constante de equilibrio para la autoionización del agua:

Recuerde (⇦ ***pág. 574***) que una expresión de constante de equilibrio incluye concentraciones de solutos pero no la concentración del disolvente, que en este caso es agua.

$$2\ H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

TABLA 17.2 **Dependencia de la temperatura de K_w para el agua**

T (°C)	K_w
10	0.29×10^{-14}
15	0.45×10^{-14}
20	0.68×10^{-14}
25	1.01×10^{-14}
30	1.47×10^{-14}
50	5.48×10^{-14}

Esta constante de equilibrio se designa con un símbolo especial, Kw, y se conoce como **constante de ionización del agua.** A partir de mediciones de la conductividad eléctrica del agua pura, sabemos que $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$ M a 25 °C,

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-14} \text{ (a 25 °C)}$$

La ecuación $Kw = [H_3O^+][OH^-]$ es válida en el agua pura y en cualquier solución acuosa, aunque el valor de Kw depende de la temperatura (Tabla 17.2).

Ejercicio 17.10 Dependencia de K_w de la temperatura

¿La autoionización del agua es endotérmica o exotérmica? Explique su respuesta.

En solución acuosa, los valores de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ tienen una relación inversa; si uno aumenta, el otro debe disminuir.

Según la expresión de K_w, el producto de la concentración de ion hidronio y la concentración de ion hidróxido siempre es el mismo a una temperatura dada. Si la concentración de ion hidronio aumenta (porque se añadió un ácido al agua, por ejemplo), la concentración de ion hidróxido debe disminuir, y viceversa. La ecuación también nos dice que si conocemos una concentración, podemos calcular la otra, lo cual significa que no es necesario tratar de medirla.

Cuando las concentraciones de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ son iguales, decimos que una solución es **neutra.** Si se añade un ácido o una base a una solución neutra, se perturbará el equilibrio de autoionización entre H_3O^+ y OH^-. Recuerde que, según el principio de Le Chatelier (← *pág. 586*), el equilibrio se desplaza para compensar el efecto de cualquier perturbación. Cuando se añade un ácido, aumenta la concentración de iones H_3O^+. Para contrarrestar este incremento, una pequeña fracción de los iones H_3O^+ agregados reacciona con iones OH^- para formar agua y así reducir $[OH^-]$ hasta que se restablezca el equilibrio y otra vez $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ a 25 °C. Asimismo, si se añade una base a agua, unos cuantos de los iones OH^- agregados reaccionan con iones H_3O^+ para formar H_2O y reducir $[H_3O^+]$. Una vez que se alcanza un nuevo equilibrio, el producto matemático $[H_3O^+][OH^-]$ otra vez es igual a 1.0×10^{-14}. Para soluciones acuosas a 25 °C podemos escribir

- **Solución neutra:** $[H_3O^+]$ es igual a $[OH^-]$; ambas son iguales a 1.0×10^{-7} M
- **Solución ácida:** $[H_3O^+]$ es mayor que 1.0×10^{-7} M; $[OH^-]$ es menor que 1.0×10^{-7} M
- **Solución básica:** $[OH^-]$ es mayor que 1.0×10^{-7} M; $[H_3O^+]$ es menor que 1.0×10^{-7} M

17.5 LA ESCALA DE pH

El $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ pueden variar mucho en una solución acuosa dependiendo del ácido o base presente y de su concentración. Puesto que el ácido nítrico es un ácido fuerte (100% ionizado), una solución 6.0 M de ácido nítrico tiene $[H_3O^+] = 6.0$ mol/L. Si sustituimos esto en $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$,

$$(6.0)[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

y

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{6.0} = 1.7 \times 10^{-15} \text{ mol/L}$$

Por otra parte, consideremos la base fuerte NaOH. Una solución 6.0 mol/L de NaOH tiene $[OH^-] = 6.0$ mol/L, y un cálculo similar da $[H_3O^+] = 1.7 \times 10^{-15}$ mol/L. $[H_3O^+]$ en soluciones acuosas puede variar de cerca de 10 mol/L hasta 10^{-15} mol/L. [OH] también puede variar dentro del mismo intervalo en solución acuosa.

Por ello, es más cómodo expresar estas concentraciones en términos de logaritmos (exponentes). El **pH** de una solución se define como *el negativo del logaritmo base 10 (log) de la concentración de ion hidronio.*

Si quiere repasar los logaritmos y su uso, vea el apéndice B.3.

$$pH = -\log[H_3O^+]$$

Se emplea el logaritmo negativo de los pequeños valores de concentración porque da un valor positivo. Así, el pH del agua pura a 25 °C está dado por

$$pH = -\log[1.0 \times 10^{-7}] = 7.00$$

En términos de pH, para soluciones a 25 °C podemos escribir

- **Soluciones neutras:** pH = 7
- **Soluciones ácidas:** pH < 7
- **Soluciones básicas:** pH > 7

Podemos definir pOH de forma similar a como definimos pH:

$$pOH = -\log[OH^-]$$

El pOH del agua pura a 25 °C también es 7.00. Puesto que los valores de $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$ están relacionados por la expresión de K_w, para todas las soluciones acuosas a 25 °C podemos escribir

$$K_w = [H_3O^+] \times [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Esto puede reescribirse como

$$-\log K_w = -\log[H_3O^+] + (-\log[OH^-]) = -\log(1.0 \times 10^{-14})$$

o bien

$$pK_w = pH + pOH = 14.00$$

Si $a \times b = c$, entonces si sacamos el logaritmo de ambos miembros de la ecuación tenemos $\log a + \log b = \log c$, o $-\log a + (-\log b) = -\log c$.

Los problemas de desafío conceptual PC-17.A y PC-17.B al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La relación entre pH y pOH puede servir para calcular un valor cuando se conoce el otro. Una solución 0.0010 mol/L de la base fuerte NaOH, por ejemplo, tiene una concentración de OH^- de 0.0010 mol/L y un pOH dado por

$$pOH = -\log[1.0 \times 10^{-3}] = 3.00$$

Por tanto, su pH está dado por

$$pH = 14.00 - pOH = 14.00 - 3.00 = 11.00$$

Para soluciones en las que $[H_3O^+]$ o $[OH^-]$ tiene un valor distinto de una potencia exacta de 10 (1, 0.1, 0.01, ...) es recomendable usar una calculadora para obtener el pH (véase el Apéndice B.3). Por ejemplo, el pH de una solución que contiene 0.0040 mol del ácido fuerte HNO_3 por litro es de 2.40.

$$pH = -\log[4.0 \times 10^{-3}] = 2.40$$

Los dígitos a la izquierda del punto decimal en un pH representan una potencia de 10; sólo los dígitos a la derecha del punto decimal son significativos. En el ejemplo 17.2, donde $pH = -\log(6.86 \times 10^{-2}) = -\log(6.86) + (-\log(10^{-2})) = -0.836 + 2.000 - 1.164$, el resultado tiene tres cifras significativas, porque hay tres cifras significativas en -0.836.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.2 Cálculo del pH a partir de [H3O+]

Si una solución acuosa de HCl tiene un volumen de 500. mL y contiene 1.25 g de HCl, ¿qué pH tiene?

Observe que, como en el caso de las constantes de equilibrio, se hace caso omiso de las unidades de concentración de mol/L cuando se saca al logaritmo. Es imposible sacar el logaritmo de una unidad.

Respuesta 1.164 (*Nota:* Este pH se calculó con tres cifras significativas. En mediciones reales casi nunca es posible obtener valores de pH con este grado de exactitud.)

Explicación El ácido clorhídrico es un ácido fuerte, así que cada mol de HCl que se disuelve produce un mol de H_3O^+ y un mol de Cl^-. Primero, determinamos la cantidad (moles) de HCl.

$$\text{Catidad de HCl} = 1.25 \text{ g de HCl} \times \frac{1 \text{ mol de HCl}}{36.461 \text{ g de HCl}} = 0.03428 \text{ mol de HCl}$$

A continuación, calculamos la concentración de H_3O^+.

$$[H_3O^+] = \frac{0.03428 \text{ mol de } H_3O^+]}{0.500 \text{ L}} = 0.0686 \text{ mol/L} = 0.0686 \text{ M}$$

Luego expresamos esta concentración como pH.

$$pH = -\log(6.86 \times 10^{-2}) = 1.164$$

Práctica de resolución de problemas 17.2

Calcule el pH de una solución 0.040 M de NaOH.

Si conoce el pH, el pOH es simplemente 14.00 − pH; si conoce el pOH, entonces pH = 14.00 − pOH.

La figura 17.2 muestra los valores de pH de algunas soluciones comunes. Tenga presente que un cambio de una unidad de pH representa un cambio de 10 veces en la concentración de H_3O^+, dos unidades de pH representan un cambio de 100 veces. Por tanto, según la figura 17.2, $[H_3O^+]$ en el jugo de limón es más de 100 veces mayor que en el jugo de tomate.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.3 Cálculo de $[H_3O^+]$ a partir del pH

El pH medido de una muestra de agua de mar es de 8.30. ¿Qué concentración de H_3O^+ tiene?

Respuesta 5.0×10^{-9} mol/L

Explicación Si sustituimos en la definición de pH,

$$-\log[H_3O^+] = 8.30 \qquad \text{así que} \qquad \log[H_3O^+] = -8.30$$

Por las reglas de los logaritmos, $10^{\log(x)} = x$, así que podemos escribir $10^{\log[H_3O^+]} = 10^{-pH} = [H_3O^+]$, o sea

$$[H_3O^+] = 10^{-8.30} = 5.0 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$$

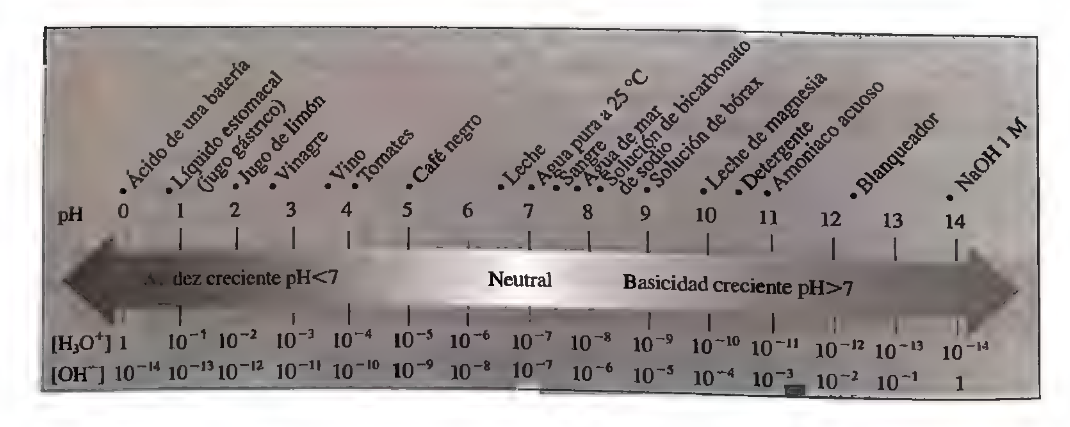


Figura 17.2 pH de diversas soluciones acuosas. Relación entre el pH y la concentración molar de iones hidronio $[H_3O^+]$ y iones hidróxido $[OH^-]$ en agua a 25 °C. También se incluyen los valores de pH de algunas sustancias comunes.

Práctica de resolución de problemas 17.3

¿Qué pH tiene una solución en la que $[H_3O^+] = 1.5 \times 10^{-10}$ M? Si $[H_3O^+]$ se incrementa en un factor de 3000, ¿cuál será el nuevo pH? ¿Es ácida esta nueva solución?

Ejercicio 17.11 pH de soluciones de diferentes ácidos

¿El pH de una solución 0.1 M del ácido fuerte HNO_3 sería igual al pH de una solución 0.1 M del ácido fuerte HCl? Explique.

Medición del pH del suelo. Medidores de pH como éste se pueden adquirir en tiendas especializadas y son útiles para quienes toman en serio la jardinería. *(©Leonard Lessin/Peter Arnold, Inc.)*

17.6 CONSTANTES DE IONIZACIÓN DE ÁCIDOS Y BASES

Ya vimos (***pág. 579***) que cuanto mayor es la constante de equilibrio de una reacción, más favorece ésta a los productos. Cuanto más se favorecen a los productos, más fuerte es el ácido y la base que están en el miembro izquierdo de una ecuación de ionización. Por consiguiente, las constantes de equilibrio nos pueden dar una idea de la fuerza relativa de los ácidos y bases débiles.

Para cualquier ácido representado por la fórmula general HA, podemos escribir la siguiente reacción de ionización:

$$HA(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

y la expresión de la constante de equilibrio correspondiente es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

La constante de equilibrio, K_a, se denomina **constante de ionización del ácido.** Cuanto mayor es esta constante, más fuerte es el ácido. En el caso de un ácido fuerte como el clorhídrico, HCl(ac), el equilibrio está tan desplazado hacia la derecha que prácticamente no quedan moléculas de ácido sin ionizar y el valor de K_a es mucho mayor que 1.

La reacción de ionización de un ácido fuerte también es un equilibrio, pero no usamos flechas dobles porque el equilibrio está muy desplazado hacia la derecha.

En contraste, los ácidos débiles como el acético, se ionizan en menor grado; establecen equilibrios en los que todavía hay concentraciones significativas de moléculas de ácido no ionizadas en la solución. La ionización de un ácido débil favorece a los reactivos, y todos los ácidos débiles tienen valores de K_a menores que 1. Si se mide el pH de una solución 0.10 M de ácido acético, se obtiene un valor de 2.88. Esto significa que la concentración de H_3O^+ es de sólo 1.3×10^{-3} mol/L. Compare este valor con la concentración de iones H_3O^+ de 0.1 mol/L en una solución 0.1 M de HCl. En el ácido acético se produce un mol de ion acetato por cada mol de ion hidronio producido, así que la concentración de CH_3COO^- debe ser igual a la concentración de H_3O^+. Estas concentraciones son apenas un poco más del 1% de la concentración inicial de ácido acético. Por tanto, casi el 99% del ácido acético permanece en la forma no ionizada. Es por esto que los ácidos (y bases) débiles son electrólitos débiles. Sus soluciones acuosas contienen concentraciones tan bajas de iones que no conducen muy bien la electricidad.

La autoionización del agua produce $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}$ mol/L inicialmente, pero la presencia de aunque sea un poco de ácido débil añade H_3O^+ a la solución y hace que el equilibrio de la autoionización

$$2\ H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

se desplace hacia la izquierda, con lo que el aporte de H_3O^+ del agua se vuelve insignificante en el equilibrio.

Si queremos llevar un mejor control de los iones y moléculas presentes en soluciones acuosas de ácidos o bases débiles, podemos escribir primero la ecuación de equi-

librio y colocar debajo de ella una tabla que describe las concentraciones de las especies antes y después de establecerse el equilibrio. Para ácido acético 0.100 M tenemos

	$CH_3COOH(ac)$ + ácido	$H_2O(\ell)$ ⇌ base	$H_3O^+(ac)$ + ácido	$CH_3OO^-(ac)$ base
Concentración inicial (mol/L)	0.100		1.0×10^{-7} (del agua)[1]	0
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	−0.0013		+0.0013	+0.0013
Concentración de equilibrio (mol/L)	0.099		0.0013	0.0013

[1]Inicialmente, la autoionización del agua es la única fuente de iones H_3O^+. Cuando se calcula la concentración de equilibrio de H_3O^+, sumar 1.0×10^{-7} a 0.0013 no tiene un efecto significativo; el resultado sigue siendo 0.0013

En una solución de ácido acético, o una solución de cualquier ácido débil, hay dos bases distintas que están compitiendo por protones que pueden ser donados por dos ácidos distintos. En la reacción anterior las dos bases son agua y el ion acetato, y los dos ácidos son el ácido acético y el ion hidronio. Puesto que el equilibrio favorece a los reactivos, el ion acetato debe ser una base más eficaz (más fuerte) que la molécula de agua. Otra forma de ver la misma reacción es que el ion hidronio debe ser un ácido más fuerte que la molécula de ácido acético. Ambas afirmaciones son verdad, y explican por qué el equilibrio favorece a los reactivos.

Ejercicio 17.12 Estimación de la fuerza de un ácido a partir de los valores de K_a

La K_a de un ácido, HA_1, es 10^{-4}, mientras que la de otro ácido, HA_2, es 10^{-7}. Escriba ecuaciones para las reacciones de equilibrio de estos ácidos en agua. ¿Cuál ácido es más débil, HA_1 o HA_2? ¿Cuál reacción favorece más a los reactivos? ¿Cuál favorece más a los productos?

Se puede escribir una ecuación general similar para la aceptación de un protón del agua por una base B.

$$B(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons BH^+(ac) + OH^-(ac)$$

(Por ejemplo, si la base B fuera NH_3, BH^+ sería NH_4^+.) La expresión de constante de equilibrio correspondiente es

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$

La constante de equilibrio, K_b, se denomina **constante de ionización de la base.**

Cuando la base es un anión, A (como el anión de un ácido débil), la ecuación general es

$$A^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HA(ac) + OH^-(ac)$$

y la expresión de la constante de equilibrio correspondiente es

$$K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

Cuanto mayor es la constante de ionización de la base, más favorece a los productos la reacción de ionización y más fuerte es la base. Para una base fuerte, la constante de ionización es mayor que 1; para una base débil, la constante es menor que 1.

Ejercicio 17.13 Escritura de expresiones de constante de ionización

Escriba las ecuaciones de ionización y expresiones de constante de ionización para los ácidos H_2SO_3, HF, HCN y HSO_3^-. Haga lo mismo para las bases NO_2^-, HS^-, CN^- y PO_4^{3-}.

Ejercicio 17.14 Estimación de la fuerza de las bases a partir de valores de K_b

La K_b de una base, B_1, es 10^{-3}, mientras que la de otra base, B_2, es 10^{-6}. ¿Cuál base es más fuerte, B_1 o B_2? Si se prepararan soluciones acuosas 0.1 M de cada una de estas bases, cuál tendría mayor pH?

Hay varios métodos experimentales para determinar las constantes de ionización de ácidos o de bases. El más sencillo (pero no el más exacto) se basa en las ideas que acabamos de explicar. Cuanto mayor es un ácido, más favorece a los productos la reacción de ionización, es decir, mayor es $[H_3O^+]$ en la solución. Por tanto, si medimos el pH de varias soluciones de ácidos con la misma concentración, cuanto más bajo sea el pH, más fuerte será el ácido. Si conocemos tanto la concentración del ácido como el pH medido, podremos calcular K_a para el ácido.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.4 Determinación de K_a para un ácido a partir de mediciones de pH

El pH de una solución 0.10 M de ácido propanoico (CH_3CH_2COOH, un ácido orgánico débil) medido después de establecerse el equilibrio es de 2.93. ¿Qué K_a tiene este ácido?

Respuesta 1.5×10^{-5}

Explicación El ácido se ioniza según la ecuación balanceada

$$CH_3CH_2COOH(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3CH_2COO^-(ac)$$

El pH nos da la concentración de equilibrio de H_3O^+. Según la definición de pH,

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-2.93} = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

Las concentraciones de equilibrio de las demás especies se pueden determinar con la ayuda de la siguiente tabla.

	CH_3CH_2COOH + H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$CH_3CH_2COO^-$
Concentración inicial (mol/L)	0.10	1.0×10^{-7} (del agua)*	0

*Una vez más, podemos hacer caso omiso de esta concentración porque es muy pequeña.

(La tabla continúa en la pág. 782.)

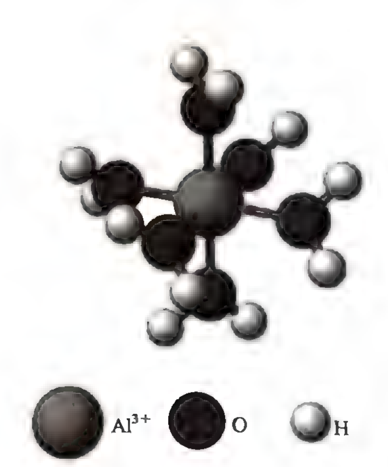


Figura 17.3 Ion de metal rodeado por moléculas de agua en solución acuosa $[M(H_2O)6]^{n+}$. La atracción entre las moléculas de agua y un ion metálico con carga positiva es lo bastante fuerte como para que las moléculas de agua se vuelvan ácidas y pierdan un protón a una base, digamos otra molécula de agua cercana. El ion metálico resultante tendría la fórmula $[M(H_2O)_5(OH)]^{(n-1)+}$

Cuando se usa una fórmula molecular para representar un ácido orgánico, el o los hidrógenos ácidos suelen escribirse primero. Así, $HC_3H_5O_3$ indica que el ácido láctico tiene un átomo de hidrógeno ácido, y es el del grupo COOH.

$CH_3CHCOOH$ (con OH en el segundo carbono)

Ácido láctico

	$CH_3CH_2COOH + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+ +	$CH_3CH_2COO^-$
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (mol/L)	$0.10 - x$	x	x

En la tabla anterior la cantidad x representa la concentración tanto de H_3O^+ como de $CH_3CH_2COO^-$ en el equilibrio. A partir del pH medido calculamos que $[H_3O^+] = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/L. Esto significa que $x = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/L y $[CH_3CH_2COO^-] = 1.2 \times 10^{-3}$ mol/L porque se produce un $CH_3CH_2COO^-$ por cada H_3O^+ producido por la ionización del ácido. El valor x también representa la cantidad de ácido que se ha ionizado por litro de solución en el equilibrio. Puesto que partimos de una concentración de ácido de 0.10 M, la concentración del ácido en el equilibrio es de $0.10 - x$. Utilizando estos valores, podemos deducir K_a para el ácido propanoico.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3CH_2COO^-]}{[CH_3CH_2COOH]} = \frac{(x)(x)}{0.10 - x} = \frac{(0.0012)(0.0012)}{0.10 - 0.0012} = 1.5 \times 10^{-5}$$

Esta K_a es pequeña, lo que indica que el ácido propanoico es un ácido débil. Su fuerza es similar a la del ácido acético, y una solución 0.10 M tiene un pH casi igual al del ácido acético 0.10 M.

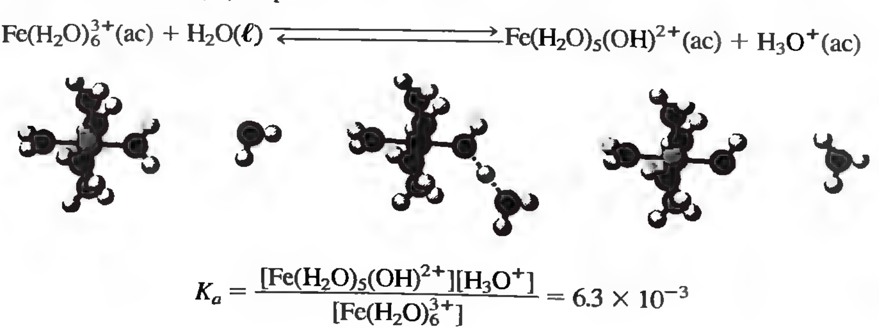
Práctica de resolución de problemas 17.4

El ácido láctico es un ácido monoprótico que ocurre naturalmente en la leche agria y se produce por el metabolismo en el cuerpo humano. Una solución 0.10 M de ácido láctico, $HC_3H_5O_3$, tiene un pH de 2.43. ¿Qué valor tiene K_a para el ácido láctico? ¿El ácido láctico es más fuerte o más débil que el propanoico?

Algunos iones metálicos hidratados (*pág. 115*), sobre todo los de los metales de transición, también son ácidos débiles. Cuando una sal que contiene un ion metálico se disuelve en agua, el ion se hidrata, y a menudo lo rodean seis moléculas de agua, $[M(H_2O)_6]^{n+}$, donde M representa un ion metálico cuya carga es $n+$. Los iones metálicos con excepción de los de los Grupos 1A y 2A tienen cargas suficientemente grandes y radios suficientemente pequeños como para atraer protones alejándolos de las moléculas de agua. Esto hace que los enlaces O—H de la molécula de agua sean más polares y los protones sean más ácidos que en una molécula de agua que no está unida a un ion metálico (Figura 17.3). Así, el ion $[M(H_2O)_6]^{n+}$ puede donar protones, y la solución se vuelve ácida.

La reacción de ionización y la constante de ionización para un ion metálico hidratado como Fe^{3+}(ac) se puede escribir así:

$$Fe(H_2O)_6^{3+}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}(ac) + H_3O^+(ac)$$



$$K_a = \frac{[Fe(H_2O)_5(OH)^{2+}][H_3O^+]}{[Fe(H_2O)_6^{3+}]} = 6.3 \times 10^{-3}$$

Examine cuidadosamente los reactivos y productos de la reacción que contienen Fe. Hay seis moléculas de agua en el ion reactivo y sólo cinco en el ion producto. La otra molécula de agua perdió un protón para convertirse en un ion OH^-. Observe también que la carga del ion producto es uno menos que la del ion reactivo.

Este valor de K_a indica que una solución de $FeCl_3$ tiene más o menos el mismo pH que una solución de ácido fosfórico ($K_a = 7.5 \times 10^{-3}$) con la misma concentración. Muchos iones metálicos forman soluciones acuosas débilmente ácidas, y esta propiedad es importante en la química de tales iones en el entorno.

Ejercicio 17.15 **pH de una solución de $Ni(NO_3)_2$**

Cuando el nitrato de níquel(II) anhidro se disuelve en agua, los iones Ni^{2+} se hidratan, formando iones $Ni(H_2O)_6{}^{2+}$ (← *pág. 384*). ¿Qué pH tiene una solución 0.15 M de nitrato de níquel? K_a para $Ni(H_2O)_6{}^{2+}$ es 2.5×10^{-11}.

La tabla 17.3 (pág. 784) resume las constantes de ionización de varios ácidos y sus bases conjugadas. Las constantes de ionización de los ácidos fuertes (los que están arriba de H_3O^+ en la tabla 17.3) y las bases fuertes (las que están debajo de OH^- en la tabla 17.3) son demasiado grandes como para medirse fácilmente. Por fortuna, dado que las reacciones de ionización son prácticamente totales, estos valores de K_a y K_b casi nunca se necesitan. Para los ácidos débiles, los valores de K_a indican en forma cuantitativa la fuerza relativa; y para las bases débiles los valores de K_b hacen lo mismo. Considere el ácido acético y el ácido bórico. Puesto que el ácido bórico está debajo del ácido acético en la tabla 17.3, aquél debe ser más débil que éste; los valores de K_a nos dicen qué tanto más débil. La K_a del ácido bórico es 7.3×10^{-10}, 2.5×10^4 veces más pequeña que la K_a del ácido acético (1.8×10^{-5}), así que el ácido bórico es más de 10^4 veces más débil. De hecho, el ácido bórico es un ácido tan débil que una solución diluida puede emplearse sin peligro como enjuague para los ojos. ¡No intente hacerlo con el ácido acético!

Cálculo del pH a partir de la constante de ionización

Podemos usar las constantes de ionización de ácidos y bases como las de la tabla 17.3 para calcular el pH aproximado de una solución de un ácido débil o una base débil a partir de su concentración.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.5 **pH a partir de K_a**

¿Qué pH tiene una solución 0.050 M de ácido benzoico, $C_6H_5CO_2H$ ($K_a = 6.3 \times 10^{-5}$)?

Respuesta 2.74

Explicación Primero escriba la ecuación de equilibrio y la expresión de la constante de equilibrio:

$$C_6H_5CO_2H(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows C_6H_5CO_2^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

$$K_a = \frac{[C_6H_5CO_2^-][H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]}$$

Luego, defina las concentraciones de equilibrio y organice la información conocida en una pequeña tabla basada en la ecuación química balanceada.

	$C_6H_5CO_2H + H_2O \rightleftarrows$	$C_6H_5CO_2^-$	$+ H_3O^+$
Concentración inicial (mol/L)	0.050	0	1.0×10^{-7} (del agua)
Cambio de concentración al ocurrir la reacción (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración en el equilibrio (mol/L)	$0.050 - x$	x	x

TABLA 17.3 **Constantes de ionización de algunos ácidos y sus bases conjugadas**

Nombre del ácido	Ácido	K_a	Base	K_b	Nombre de la base
Ácido perclórico	$HClO_4$	Grande	ClO_4^-	Muy pequeña	Ion perclorato
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Grande	HSO_4^-	Muy pequeña	Ion hidrógeno sulfato
Ácido clorhídrico	HCl	Grande	Cl^-	Muy pequeña	Ion cloruro
Ácido nítrico	HNO_3	≈ 20	NO_3^-	$\approx 5 \times 10^{-16}$	Ion nitrato
Ion hidronio	H_3O^+	1.0	H_2O	1.0×10^{-14}	Agua
Ácido sulfuroso	H_2SO_3	1.2×10^{-2}	HSO_3^-	8.3×10^{-13}	Ion hidrógeno sulfito
Ion hidrógeno sulfato	HSO_4^-	1.2×10^{-2}	SO_4^{2-}	8.3×10^{-13}	Ion sulfato
Ácido fosfórico	H_3PO_4	7.5×10^{-3}	$H_2PO_4^-$	1.3×10^{-12}	Ion dihidrógeno fosfato
Ion hexaacuahierro (III)	$Fe(H_2O)_6^{3+}$	6.3×10^{-3}	$Fe(H_2O)_5OH^{2+}$	1.6×10^{-12}	Ion pentaacuahidroxohierro (III)
Ácido fluorhídrico	HF	7.2×10^{-4}	F^-	1.4×10^{-11}	Ion fluoruro
Ácido nitroso	HNO_2	4.5×10^{-4}	NO_2^-	2.2×10^{-11}	Ion nitrito
Ácido fórmico	HCO_2H	1.8×10^{-4}	HCO_2^-	5.6×10^{-11}	Ion formiato
Ácido benzoico	$C_6H_5CO_2H$	6.3×10^{-5}	$C_6H_5CO_2^-$	1.6×10^{-10}	Ion benzoato
Ácido acético	CH_3CO_2H	1.8×10^{-5}	$CH_3CO_2^-$	5.6×10^{-10}	Ion acetato
Ácido propanoico	$CH_3CH_2CO_2H$	1.4×10^{-5}	$CH_3CH_2CO_2^-$	7.1×10^{-10}	Ion propanoato
Ion hexaacuaaluminio	$Al(H_2O)_6^{3+}$	7.9×10^{-6}	$Al(H_2O)_5OH^{2+}$	1.3×10^{-9}	Ion pentaacuahidroxoaluminio
Ácido carbónico	H_2CO_3	4.2×10^{-7}	HCO_3^-	2.4×10^{-8}	Ion hidrógeno carbonato
Ion hexaacuacobre (II)	$Cu(H_2O)_6^{2+}$	1.6×10^{-7}	$Cu(H_2O)_5OH^+$	6.25×10^{-8}	Ion pentaacuahidroxocobre (II)
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	1×10^{-7}	HS^-	1×10^{-7}	Ion hidrógeno sulfuro
Ion dihidrógeno fosfato	$H_2PO_4^-$	6.2×10^{-8}	HPO_4^{2-}	1.6×10^{-7}	Ion hidrógeno fosfato
Ion hidrógeno sulfito	HSO_3^-	6.2×10^{-8}	SO_3^{2-}	1.6×10^{-7}	Ion sulfito
Ácido hipocloroso	$HClO$	3.5×10^{-8}	ClO^-	2.9×10^{-7}	Ion hipoclorito
Ion hexaacuaplomo(II)	$Pb(H_2O)_6^{2+}$	1.5×10^{-8}	$Pb(H_2O)_5OH^+$	6.7×10^{-7}	Ion pentaacuahidroxoplomo (II)
Ion hexaacuacobalto(II)	$Co(H_2O)_6^{2+}$	1.3×10^{-9}	$Co(H_2O)_5OH^+$	7.7×10^{-6}	Ion pentaacuahidroxocobalto (II)
Ácido bórico	$B(OH)_3(H_2O)$	7.3×10^{-10}	$B(OH)_4^-$	1.4×10^{-5}	Ion tetrahidroxoborato
Ion amonio	NH_4^+	5.6×10^{-10}	NH_3	1.8×10^{-5}	Amoniaco
Ácido cianhídrico	HCN	4.0×10^{-10}	CN^-	2.5×10^{-5}	Ion cianuro
Ion hexaacuahierro(II)	$Fe(H_2O)_6^{2+}$	3.2×10^{-10}	$Fe(H_2O)_5OH^+$	3.1×10^{-5}	Ion pentaacuahidroxohierro (II)
Ion hidrógeno carbonato	HCO_3^-	4.8×10^{-11}	CO_3^{2-}	2.1×10^{-4}	Ion carbonato
Ion hexaacuaníquel(II)	$Ni(H_2O)_6^{2+}$	2.5×10^{-11}	$Ni(H_2O)_5OH^+$	4.0×10^{-4}	Ion pentaacuahidroxoníquel (II)
Ion hidrógeno fosfato	HPO_4^{2-}	3.6×10^{-13}	PO_4^{3-}	2.8×10^{-2}	Ion fosfato
Agua	H_2O	1.0×10^{-14}	OH^-	1.0	Ion hidróxido
Ion hidrógeno sulfuro	HS^-	1×10^{-19}	S^{2-}	1×10^{5}	Ion sulfuro
Etanol	C_2H_5OH	Muy pequeña	$C_2H_5O^-$	Grande	Ion etóxido
Amoniaco	NH_3	Muy pequeña	NH_2^-	Grande	Ion amiuro
Hidrógeno	H_2	Muy pequeña	H^-	Grande	Ion hidruro
Metano	CH_4	Muy pequeña	CH_3^-	Grande	Ion metiuro

Fuerza ácida creciente (↑) — Fuerza básica creciente (↓)

Puesto que todas las concentraciones de equilibrio se definen en términos de la única incógnita, x, la expresión de la constante de equilibrio puede reescribirse como

$$K_a = \frac{[C_6H_5CO_2^-][H_3O^+]}{[C_6H_5CO_2H]} = \frac{(x)(x)}{(0.050 - x)} = 6.3 \times 10^{-5}$$

Hay al menos dos formas de obtener un valor de x que satisfaga esta ecuación. Una es reacomodar la ecuación en la forma $ax^2 + bx + c = 0$ y usar la *fórmula cuadrática* (Apéndice B.4). Pero es probable que no se requiera tanto esfuerzo. En vez de ello, puede razonarse que, dado que K_a es muy pequeña, la reacción debe favorecer a los productos. Esto significa que no se forma mucho producto y las concentraciones de $C_6H_5CO_2^-$ y H_3O^+ serán muy pequeñas cuando se alcance el equilibrio. Por tanto, x debe ser muy pequeña. Si restamos x a 0.050, el resultado seguirá siendo casi exactamente 0.050, así que podemos escribir $0.050 - x$ como 0.050 y obtener

$$\frac{x^2}{0.050} \sim 6.3 \times 10^{-5}$$

Si despejamos x,

$$x = \sqrt{(0.050)(6.3 \times 10^{-5})} = \sqrt{3.2 \times 10^{-6}} = 1.8 \times 10^{-3} = [H_3O^+]$$

Así pues, $pH = -\log[H_3O^+] = -\log(1.8 \times 10^{-3}) = 2.74$, que indica una solución ácida.

Si restamos 0.0018 a 0.050, la respuesta es 0.048 a causa de las reglas para cifras significativas, así que el supuesto simplificador es razonable. Si los supuestos simplificadores no son razonables, es preciso usar la fórmula cuadrática.

Generalmente, si x es menor que el 5% de la concentración original de ácido, el supuesto simplificador de (concentración original $- x$) $\approx$ (concentración original) funciona bien.

Práctica de resolución de problemas 17.5

El ácido bórico es un ácido débil que suele usarse en los enjuagues para ojos. La K_a para este ácido es 7.3×10^{-10}. Estime el pH de una solución 0.10 M de ácido bórico.

Ejercicio 17.16 **pH a partir de K_b**

El amoniaco es una base débil común cuya K_b es 1.8×10^{-5}. ¿Qué pH tiene una solución 6.6 M de amoniaco?

Ejercicio 17.17 **K_b y fuerza de una base**

Use la tabla 17.3 para determinar cuál base es más fuerte, el ion acetato o el ion hidrógeno sulfuro. ¿Mediante qué factor numérico es más fuerte?

Valores de K_a de ácidos polipróticos

Los valores sucesivamente decrecientes de K_a para los ácidos polipróticos débiles, que se pueden ver en la tabla 17.3, indican que cada paso de ionización ocurre en menor grado que el anterior. El ácido débil H_3PO_4, por ejemplo, puede donar tres protones, así que tiene tres reacciones de ionización.

Primera ionización:

$$H_3PO_4(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2PO_4^-(ac) \qquad K_a = 7.5 \times 10^{-3}$$

Segunda ionización:

$$H_2PO_4^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac) \qquad K_a = 6.2 \times 10^{-8}$$

Tercera ionización:

$$HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + PO_4^{3-}(ac) \qquad K_a = 3.6 \times 10^{-13}$$

La K_a para la segunda ionización es unas 10^5 veces más pequeña que la de la primera, lo que indica que es más difícil quitar un H^+ a un ion $H_2PO_4^-$ con carga negativa, que a una molécula de H_3PO_4 neutra. El valor de K_a mucho más pequeño para la tercera ionización muestra que es aún más difícil quitar un H^+ de un ion HPO_4^{2-}, que tiene una carga negativa doble.

Relación entre los valores de K_a y K_b

El lado derecho de la tabla 17.3 da K_b para la base conjugada de cada ácido. Pruebe un experimento con estos datos: multiplique cada valor de K_a por el valor de K_b de la base conjugada. ¿Qué obtiene? Con muy poco error deberá constatar que $K_a \times K_b = 1.0 \times 10^{-14}$. Este valor es igual a K_w, ¡la constante de autoionización del agua! Para ver por qué, multiplique las expresiones de la constante de equilibrio para K_a y K_b y vea qué obtiene:

$$K_a \times K_b = \left(\frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}\right)\left(\frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}\right)$$

Al cancelarse términos iguales en el numerador y denominador de esta expresión tenemos

$$K_a \times K_b = \left(\frac{[H_3O^+]\cancel{[A^-]}}{\cancel{[HA]}}\right)\left(\frac{\cancel{[HA]}[OH^-]}{\cancel{[A^-]}}\right) = [H_3O^+][OH^-] = K_w$$

Esta relación nos dice que, si conocemos la K_a de un ácido, podemos determinar la K_b de su base conjugada utilizando K_w. Además, cuanto mayor sea K_a, menor será K_b, y viceversa (porque siempre dan el mismo producto al multiplicarse, K_w). Por ejemplo, K_a para HCN es 4.0×10^{-10}. El valor de K_b para la base conjugada, CN^-, es

$$K_b \text{ (para } CN^-) = \frac{K_w}{K_a \text{ (para HCN)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-10}} = 2.5 \times 10^{-5}$$

El ion cianuro es un veneno mortal; ataca la enzima citocromo oxidasa que se encuentra en las mitocondrias de casi todas las células de los seres vivos.

El HCN tiene un valor de K_a relativamente bajo y queda más bien abajo en la tabla 17.3, lo que significa que es un ácido relativamente débil. Sin embargo, CN^- es una base débil relativamente fuerte; su K_b de 2.5×10^{-5} es casi igual a la del amoniaco (1.8×10^{-5}), lo que hace a CN^- una base un poco más fuerte que el amoniaco.

Ejercicio 17.18 **K_b a partir de K_a**

El fenol, o ácido carbólico, C_6H_5OH, es un ácido débil ($K_a = 1.3 \times 10^{-10}$). Calcule K_b para el ion fenolato, $C_6H_5O^-$. ¿Qué base de la tabla 17.3 tiene una fuerza más parecida a la del ion fenolato? ¿Cómo la escogió?

17.7 REACTIVIDAD QUÍMICA DE ÁCIDOS Y BASES

El hecho de que $K_a \times K_b = K_w$ indica que *cuanto más fuerte es un ácido, más débil es su base conjugada*, y recíprocamente *cuanto más fuerte es una base, más débil es su ácido conjugado*. Esta relación es evidente en la tabla 17.3. Los ácidos más fuertes están en la parte superior de la tabla, y tienen bases conjugadas tan débiles que en solución acuosa los ácidos se ionizan totalmente para dar iones H_3O^+ y los aniones de su base conjugada. Las bases conjugadas más débiles también están en la parte superior de la tabla.

En el extremo opuesto de la escala de fuerza ácida (la base de la tabla) están especies como H_2 y CH_4. Éstos son ácidos tan débiles que casi no existe una base capaz de arrancarles un protón. Sus bases conjugadas, H^- y CH_3^-, son extremadamente fuertes; pueden arrancar protones a casi cualquier molécula que pueda actuar como ácido. En solución acuosa estas bases tan fuertes reaccionan de forma vigorosa y total con las moléculas de agua para formar OH^- y sus moléculas de ácido conjugado; por ejemplo,

$$\underset{\text{base fuerte}}{H^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \longrightarrow \underset{\text{base}}{OH^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2(g)}$$

Ya hemos mencionado la importancia de la cal, CaO, una base ampliamente utilizada (⇐ *pág. 153*). Las propiedades básicas de la cal y otros óxidos solubles son el resultado de la reacción del ion óxido con el agua.

$$\underset{\text{base fuerte}}{O^{2-}(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \longrightarrow \underset{\text{ácido}}{OH^-(ac)} + \underset{\text{base}}{OH^-(ac)}$$

En esta ecuación un ion OH^- es el ácido conjugdo del ion óxido, mientras que el otro ion OH^- es la base conjugada de la molécula de agua.

El ion carbonato, CO_3^{2-}, es una base de Brønsted débil; reacciona con agua para formar iones bicarbonato y OH^-. Los carbonatos solubles como Na_2CO_3 (sosa para lavar) producen soluciones concentradas lo bastante básicas como para quemar la piel humana o levantar la pintura de los muebles. Sin embargo, la K_b del ion carbonato es menor que 1 (Tabla 17.3), y cuando se alcanza el equilibrio no todos los iones carbonato han reaccionado para formar OH^-. Por ello, su ecuación de ionización se escribe con una flecha de doble sentido.

$$\underset{\text{base}}{CO_3^{2-}(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}}{HCO_3^-(ac)} + \underset{\text{base}}{OH^-(ac)}$$

Las bases de Brønsted más débiles, como el amoniaco, NH_3, se disuelven en agua para producir soluciones que contienen concentraciones mucho más pequeñas de iones OH^-.

$$\underset{\text{base}}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}}{NH_4^+(ac)} + \underset{\text{base}}{OH^-(ac)}$$

El ion hidruro, H^-, tiene propiedades fuertemente básicas. El hidruro de calcio, CaH_2, reacciona aquí con agua. La reacción es $H^-(ac) + H_2O(\ell) \rightarrow OH^-(ac) + H_2(g)$ + calor. La reacción es muy exotérmica a causa de la fuerza básica del ion H^-. La alta temperatura generada hace que el gas hidrógeno se encienda en el aire. *(C.D. Winters)*

Casi todos los óxidos metálicos son insolubles en agua y por tanto no producen soluciones fuertemente básicas.

Ejercicio 17.19 Fuerza ácida, fuerza básica y reactividad

Examine cada una de las reacciones ácido-base presentadas en esta sección hasta aquí. Use la tabla 17.3 para identificar el ácido más fuerte y la base más fuerte en cada ecuación. Deduzca una generalizacion acerca de la fuerza ácido-base y si una reacción favorece o no a los productos.

Lo que probablemente descubrió en el ejercicio 17.19 es que *el ácido más fuerte y la base más fuerte siempre reaccionan para formar una base conjugada más débil y un ácido conjugado más débil.* Si el ácido y la base más fuertes están en el lado de los reactivos de una ecuación, el proceso favorecerá a los productos; si no, favorecerá a los reactivos.

Es posible usar la tabla 17.3 para predecir la dirección del equilibrio de muchas reacciones ácido-base. Por ejemplo, ¿qué sucede cuando se mezclan ácido acético, CH_3COOH, y cianuro de sodio, NaCN, en solución acuosa? ¿Se producirá una cantidad significativa de HCN, un gas venenoso? El ácido acético es un ácido débil y su base conjugada es el ion acetato, CH_3COO^-. Cuando el NaCN se disuelve en agua, se disocia para formar iones Na^+ y CN^-. El ion CN^- es una de las bases débiles más fuertes y tiene un ácido conjugado muy débil, HCN. Podemos hacer caso omiso del ion Na^+ porque no es un ácido ni una base de Brønsted en agua. Los iones

como éste son *iones espectadores* (⇐ *pág. 150*) porque no participan en las reacciones ácido-base en solución acuosa.

La tabla 17.3 muestra que HCN es un ácido más débil que CH_3COOH, y que CH_3COO^- es una base más débil que CN^-. Si aplicamos la regla de que el ácido y la base más fuertes reaccionan para formar la base y el ácido conjugados más débiles,

$$CH_3COOH(ac) + CN^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + HCN(ac)$$

predecimos que la reacción ocurre.

Veamos esta reacción como un equilibrio entre los productos y los reactivos. ¿Cómo calcularíamos su constante de equilibrio? Primero, escribimos la expresión de la constante de equilibrio.

$$K = \frac{[CH_3COO^-][HCN]}{[CH_3COOH][CN^-]}$$

Si el numerador y el denominador del miembro de la derecha de la ecuación los multiplicamos por $[H_3O^+]$

$$K = \frac{[CH_3COO^-][HCN][H_3O^+]}{[CH_3COOH][CN^-][H_3O^+]}$$

podremos reacomodar los términos de ese miembro para tener las expresiones de K_a para los dos ácidos.

$$K = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+][HCN]}{[CH_3COOH][H_3O^+][CN^-]} = \frac{K_a \text{ (ácido acético)}}{K_a \text{ (ácido cianhídrico)}} = \frac{1.8 \times 10^{-5}}{4.0 \times 10^{-10}} = 4.5 \times 10^4$$

El alto valor de la constante de equilibrio calculada para esta reacción confirma nuestra predicción de que la reacción favorece a los productos y se puede formar HCN.

Mezclar ácido acético, o casi cualquier otro ácido, con sales de cianuro solubles como NaCN, es peligroso porque el HCN no es muy soluble en agua y por tanto podría formarse HCN gaseoso. La dosis letal promedio de HCN(g) para un adulto es de 50 a 60 mg, o sea cerca de 0.002 mol.

Ejercicio 17.20 Reacciones ácido-base

¿Cuáles de estas reacciones ocurrirán tal como están escritas? ¿Qué productos se formarán? Escriba ecuaciones completas. Indique con una flecha más larga en qué dirección se favorecerá a la reacción, e identifique los ácidos y bases en cada lado de cada equilibrio.

(a) $S^{2-} + H_2O \rightarrow$ (b) $HPO_4^{2-} + OH^- \rightarrow$

(c) $CO_3^{2-} + HSO_4^- \rightarrow$ (d) $H_2PO_4^- + HCO_3^- \rightarrow$

17.8 REACCIONES ÁCIDO-BASE, SALES E HIDRÓLISIS

El problema de desafío conceptual PC-17.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Una reacción de intercambio entre un ácido y una base produce una sal y agua (⇐ *pág. 155*). Una sal es cualquier compuesto iónico que resulta por la reacción de un ácido con una base; el ion positivo de la sal proviene de una base y su ion negativo proviene de un ácido. Ahora que el lector sabe más acerca del concepto de ácido-base de Brønsted y la fuerza de los ácidos y las bases, resulta provechoso considerar con mayor detalle las reacciones ácido-base y la formación de sales.

Sales de bases fuertes y ácidos fuertes

El ácido fuerte HCl reacciona con la base fuerte NaOH para formar la sal NaCl. Si las cantidades de HCl y NaOH están en la proporción estequiométrica (1 mol de HCl por cada mol de NaOH), esta reacción tiene como resultado la neutralización total de las propiedades ácidas del HCl y las propiedades básicas del NaOH. La reacción puede describirse primero con una ecuación global, luego con una ecuación iónica completa y por último con una ecuación iónica neta (⇐ *pág. 150*). Cada una de estas ecuaciones contiene información útil.

$$HCl(ac) \quad + \quad NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) \quad + \quad H_2O(\ell)$$
$$H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) + Na^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Cl^-(ac) + 2\,H_2O(\ell)$$
$$\underset{\text{ácido}}{H_3O^+(ac)} \quad + \quad \underset{\text{base}}{OH^-(ac)} \longrightarrow \underset{\text{base}}{H_2O(\ell)} \quad + \quad \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)}$$

La ecuación global muestra las sustancias que se disolvieron o que pudieron recuperarse al término de la reacción. La ecuación iónica completa indica todos los iones que están presentes antes y después de la reacción. La ecuación iónica neta destaca que un ácido de Brønsted (H_3O^+) está reaccionando con una base de Brønsted (OH^-); los iones espectadores, Na^+ y Cl^-, se omiten. Esta reacción es total porque H_3O^+ es un ácido fuerte y OH^- es una base fuerte, y el agua es un ácido muy débil o una base muy débil.

Si se evaporara el agua de la solución de NaCl que se forma por la reacción entre HCl y NaOH, el NaCl sólido obtenido sería idéntico al NaCl preparado por, digamos, la reacción entre sodio metálico y cloro gaseoso.

La solución resultante sólo contiene iones sodio y iones cloro, con unas cuantas moléculas de agua más que antes. Sus propiedades son idénticas a las que tendría si se hubiera preparado disolviendo un poco de NaCl(s) en agua. Su pH es neutro porque no contiene iones ácidos ni básicos. El ion Cl^- es la base conjugada de un ácido fuerte y por tanto es una base tan débil que no reacciona con el agua. El ion Na^+ tampoco reacciona con el agua, ni como ácido ni como base. En la tabla 17.4 se dan ejemplos de algunas otras sales de este tipo, todas las cuales forman soluciones neutras.

Sales de bases fuertes y ácidos débiles

Suponga, por ejemplo, que añade 0.010 mol de NaOH a 0.010 mol de ácido acético, un ácido débil, en 1 L de solución. La reacción es

$$NaOH(ac) + CH_3COOH(ac) \longrightarrow NaCH_3COO(ac) + H_2O(\ell)$$
$$Na^+(ac) + OH^-(ac) + CH_3COOH(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac) + H_2O(\ell)$$
$$\underset{\text{base fuerte}}{OH^-(ac)} + \underset{\text{ácido débil}}{CH_3COOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{base}}{CH_3COO^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{H_2O(\ell)}$$

TABLA 17.4 Algunas sales formadas por la neutralización de ácidos fuertes con bases fuertes

	Base		
Ácido	**NaOH**	**KOH**	**$Ba(OH)_2$**
HCl	NaCl	KCl	$BaCl_2$
HNO_3	$NaNO_3$	KNO_3	$Ba(NO_3)_2$
H_2SO_4	Na_2SO_4	K_2SO_4	$BaSO_4$
$HClO_4$	$NaClO_4$	$KClO_4$	$Ba(ClO_4)_2$

La hidrólisis de las sales es uno de las razones por las que las solubilidades calculadas empleando expresiones de K_{ps} para sales poco solubles no son más que estimados. Si un ion reacciona con el agua, la concentración del ion es menor que la esperada y la solubilidad de un precipitado que contiene ese ion es mayor que la esperada.

pH de soluciones de sales de bases fuertes y ácidos débiles. Las lecturas del medidor de pH muestran que las soluciones de acetato de sodio ($NaCH_3COO$, *arriba*) y cianuro de sodio (NaCN, *abajo*) son básicas. (Se suspendió un sólido blanco inerte en las soluciones para hacerlas más visibles en las fotografías.) *(C.D. Winters)*

En este caso al término de la reacción en la solución queda el ion acetato, lo que nos indica que la reacción es ligeramente básica; su pH es mayor que 7, aunque al hidróxido de sodio se le adicionó la cantidad estequiométrica de ácido acético. La reacción que hace que la solución sea básica es la reacción del ion acetato como base débil de Brønsted:

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$

Este proceso divide una molécula de agua para dar un protón (que se une al ion acetato para formar ácido acético) y un ion hidróxido. Una reacción en la que una molécula de agua se divide es una reacción de **hidrólisis** (término derivado de *hidro*, que significa "agua" y *lisis* que significa "partir"). En este caso el grado de hidrólisis depende del valor de K_b para el ion acetato.

Todas las bases débiles de la tabla 17.3, excepto las muy débiles que están arriba del agua, sufren reacciones de hidrólisis en solución acuosa. Cuanto mayores son sus valores de K_b, más básicas son las soluciones que producen. El pH de una solución de una sal de una base fuerte y un ácido débil puede estimarse a partir de la K_b como se muestra en el ejemplo 17.6.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.6 pH de nna solnción de sal

El hipoclorito de sodio, NaClO, se usa como fuente de cloro en algunos blanqueadores para ropa, desinfectantes de alberca y plantas de tratamiento de aguas. Estime el pH de una solución 0.010 M de NaClO. (Use la tabla 17.3 para obtener K_b.)

Respuesta pH = 9.73

Explicación El hipoclorito de sodio consiste en iones sodio y iones hipoclorito. El Na^+ no reacciona con agua, pero ClO^- es la base conjugada de un ácido débil y reacciona con agua para producir una solución básica.

$$ClO^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HClO(ac) + OH^-(ac)$$

$$K_b = 2.9 \times 10^{-7} = \frac{[HClO][OH^-]}{[ClO^-]}$$

Las concentraciones de ion hipoclorito, ácido hipocloroso y ion hidróxido inicialmente y en el equilibrio son

	ClO^- + H_2O ⇌	HClO +	OH^-
Concentración inicial (mol/L)	0.010	0	1.0×10^{-7} (de agua)
Cambio al ocurrir la reacción (mol/L)	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio (mol/L)	$0.010 - x$	x	x

El ion hipoclorito tiene una K_b muy pequeña y es una base muy débil. Podemos suponer que x es insignificante en comparación con 0.010, así que

$$K_b = 2.9 \times 10^{-7} \simeq \frac{x^2}{0.010}$$

Si despejamos x obtenemos $x = 5.4 \times 10^{-5}$. Puesto que $0.010 - 5.4 \times 10^{-5} = 0.010$ (aplicando las reglas de cifras significativas), nuestro supuesto de que x es insignificante se justifica. Por tanto, en el equilibrio

$$[OH^-] = [HClO] = 5.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \quad \text{y} \quad [ClO^-] = 0.010 \text{ mol/L}$$

Por último, el pH de la solución se obtiene como sigue:

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = [H_3O^+](5.4 \times 10^{-5})$$

$$[H_3O^+] = 1.9 \times 10^{-10}$$

$$pH = 9.73$$

Como esperábamos, la solución es básica.

Práctica de resolución de problemas 17.6

El carbonato de sodio es un removedor de pintura que no daña el entorno. Es soluble en agua, y el ion carbonato es una base lo bastante fuerte como para producir una solución con un pH lo suficientemente elevado como para aflojar la pintura de modo que pueda rasparse. ¿Qué pH tiene una solución 1.0 M de Na_2CO_3?

Ejercicio 17.21 pH de soluciones jabonosas

Los jabones ordinarios suelen ser sales de sodio de ácidos grasos. Puesto que éstos son ácidos orgánicos débiles, ¿qué pH esperaría que tuviera una solución jabonosa, > 7, neutra o < 7?

Sales de bases débiles y ácidos fuertes

Cuando una base débil reacciona con un ácido fuerte, el ácido conjugado de la base débil determina el pH de la solución salina resultante. Por ejemplo, suponga que mezcla volúmenes iguales de $NH_3 = 0.10$ M y HCl 0.10 M. La reacción, que se muestra en las formas global, iónica completa y iónica neta, es

$$NH_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$$

$$NH_3(ac) + H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(\ell)$$

$$\underset{\text{base débil}}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido fuerte}}{H_3O^+(ac)} \longrightarrow \underset{\text{ácido}}{NH_4^+(ac)} + \underset{\text{base}}{H_2O(\ell)}$$

Tan pronto como se forma, el ácido débil NH_4^+ reacciona con agua y establece un equilibrio. La solución resultante es ligeramente ácida a causa de la reacción

$$NH_4^+(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$$

Muchos fármacos son aminas de alto peso molecular que son insolubles en los líquidos corporales como el plasma sanguíneo, el líquido intracelular y el líquido cerebroespinal. Para convertirlas en compuestos solubles que puedan administrarse oralmente o por medio de inyección, se les convierte en clorhidratos. Las fórmulas de estos fármacos a menudo se escriben como ·HCl, B·HCl para indicar que las aminas, que pueden generalizarse como B, han reaccionado con HCl para convertirse en sales clorhidrato, BH^+Cl^-. Esta fórmula es análoga a la del cloruro de amonio, NH_4Cl. La sal de amina del fármaco es mucho más soluble en agua que la amina misma. En solución acuosa, la sal de amina sufrirá hidrólisis igual que cualquier otra sal de una base débil y un ácido fuerte.

B·HCl equivale a BH^+Cl^-.

clorhidrato de novocaína

clorhidrato de pseudoefedrina

clorhidrato de metadona

Ejercicio 17.22 Reacciones de hidrólisis de moléculas de fármacos amínicos

Escriba ecuaciones para las reacciones de hidrólisis de novocaína·HCl, pseudoefedrina·HCl y metadona·HCl.

Sales de bases débiles y ácidos débiles

pH ácido de una solución de sulfato de cobre ($CuSO_4$). La solución (azul) de esta sal de cobre es ácida a causa de la hidrólisis del ion de cobre.

¿Qué pH tiene una solución de una sal que contiene un catión ácido y un anión básico, como NH_4F o $Ni(CH_3COO)_2$? Hay dos reacciones que pueden determinar el pH de la solución: formación de H_3O^+ por el catión y formación de OH^- por el anión. En el caso de NH_4F,

$$NH_4^+(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows H_3O^+(ac) + NH_3(ac) \qquad K_a(NH_4^+) = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$F^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows HF(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b(F^-) = 1.4 \times 10^{-11}$$

Puesto que $K_a(NH_4^+) > K_b(F^-)$, la hidrólisis de los iones amonio para producir iones hidronio es la reacción más favorable. Por tanto, la solución resultante es ligeramente ácida. En el caso del $Ni(CH_3COO)_2$, las posibles reacciones son

$$Ni(H_2O)_6^{2+}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows Ni(H_2O)_5(OH)^+ + H_3O^+(ac)$$
$$K_a(Ni(H_2O)_6^{2+}) = 2.5 \times 10^{-11}$$

$$CH_3COO^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)$$
$$K_b(CH_3COO^-) = 5.6 \times 10^{-10}$$

Puesto que $K_b(CH_3COO^-) > K_a(Ni(H_2O)_6^{2+})$, la hidrólisis del ion CH_3COO^- es más favorable, y la solución resultante es ligeramente básica.

Ejercicio 17.23 Hidrólisis de una sal de un ácido débil y una base débil

Nombre una sal de un ácido débil y una base débil tal que $K_a = K_b$ (véase la tabla 17.3). ¿Qué pH esperaría que tuviera una solución de esa sal?

Si recordamos que las sales, junto con el agua, son productos de la reacción de ácidos con bases, podemos hacer las siguientes generalizaciones acerca de las reacciones ácido-base.

- Solución de un ácido fuerte + solución de una base fuerte ⟶ solución de sal con pH = 7

TABLA 17.5 **Propiedades ácido-base de iones representativos en solución acuosa**

	Neutrales		Básicos			Ácidos
Aniones	Cl^-	NO_3^-	CH_3COO^-	CN^-	SO_4^{2-}	HSO_4^-
	Br^-	ClO_4^-	$HCOO^-$	PO_4^{3-}	HPO_4^{2-}	$H_2PO_4^-$
	I^-		CO_3^{2-}	HCO_3^-	SO_3^{2-}	HSO_3^-
			S^{2-}	HS^-	ClO^-	
			F^-	NO_2^-		
Cationes	Li^+	Mg^{2+}	Ninguno			Al^{3+}
	Na^+	Ca^{2+}				NH_4^+
	K^+	Ba^{2+}				Iones de metales de transición

- Solución de un ácido fuerte + solución de una base débil ⟶ solución de sal con pH < 7 (ácida)
- Solución de un ácido débil + solución de una base fuerte ⟶ solución de sal con pH > 7 (básica)
- Solución de un ácido débil + solución de una base débil ⟶ solución de sal con pH determinado por la fuerza relativa de la base conjugada y el ácido conjugado que se forman

En la tabla 17.5 se resume el comportamiento ácido-base de muchos iones distintos en solución acuosa.

Ejercicio 17.24 **Acidez y basicidad de soluciones de sales**

¿Cuáles de estas sales darán una solución neutra? ¿Una solución ácida? ¿Una solución básica?
(a) NH_4NO_3 (b) NaBr (c) K_3PO_4 (d) $Fe(NO_3)_2$ (e) $Fe(CH_3COO)_2$ (f) NH_4HCO_3

Disolución de sales poco solubles empleando ácidos

Muchas sales son muy poco solubles en agua (⟵ ***pág. 104***). Podemos lograr que una sal insoluble se disuelva si de alguna manera eliminamos uno de sus iones, o ambos, de la solución. Consideremos el carbonato de calcio, $CaCO_3$, que se encuentra en minerales como la piedra caliza y el mármol. El $CaCO_3$ no es muy soluble en agua pura, como indica su K_{ps} **(Apéndice H).**

(a) $CaCO_3(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$ $\qquad K_{ps} = 3.8 \times 10^{-9}$

Puesto que K_{ps} es pequeña, las concentraciones de equilibrio de Ca_2^+ y CO_3^{2-} también deberán ser pequeñas. Sin embargo, si se añade ácido, el carbonato de calcio se disolverá y se desprenderá CO_2 de la solución. La adición de ácido añade iones hidronio, que reaccionan con iones carbonato:

(b) $CO_3^{2-}(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons HCO_3^-(ac) + H_2O(\ell)$

(c) $HCO_3^-(ac) + H_3O^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + H_2O(\ell)$

En la reacción (b) hay una base relativamente fuerte y un ácido fuerte en el miembro izquierdo, así que casi todo el carbonato se convierte en ion hidrógeno carbonato. La

reacción (c) genera un producto, ácido carbónico, que es inestable: se descompone para dar $CO_2(g)$ y agua en una reacción que favorece mucho a los productos:

(d) $H_2CO_3(ac) \rightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$ $\qquad K \approx 10^5$

A medida que el CO_2 gaseoso escapa de la solución, disminuye la concentración de H_2CO_3. Esto desplaza la reacción (c) hacia la derecha, y sería menor la concentración de HCO_3^-. A su vez, esto desplaza la reacción (b) hacia la derecha, lo que reduce la concentración de CO_3^{2-} a un valor aún más bajo. Para oponer esta disminución en la concentración del ion carbonato, la reacción (a) se desplaza hacia la derecha y se disuelve más $CaCO_3(s)$. Puesto que la acidez de la solución determina las posiciones de los equilibrios (b) y (c), cambios pequeños en el pH pueden hacer que la piedra caliza y el mármol se disuelvan o precipiten *(⇐ pág. 587)*. La lluvia ácida (Sección 17.10) puede disolver una estatua de mármol y también los depósitos subterráneos de piedra caliza, con la formación de grandes grutas. Además, se han precipitado capas de roca sedimentaria (piedra caliza) en el piso de los océanos a causa de un leve incremento en el pH del agua de mar.

En general, *las sales insolubles que contienen aniones que son bases de Brønsted se disuelven en soluciones con pH bajo*. Esta regla abarca los carbonatos, sulfuros (que producen $H_2S(g)$), hidróxidos, fosfatos y otros aniones que aparecen como bases en la tabla 17.3. Las principales excepciones a esta regla son unos cuantos sulfuros, como HgS, CuS y CdS, que tienen valores de K_{ps} extremadamente pequeños y por tanto no se disuelven aunque el pH sea muy bajo.

En contraste, una sal insoluble como AgCl, que contiene la base conjugada de un ácido fuerte, no es soluble en solución muy ácida porque Cl^- es una base muy débil y por tanto no reacciona con H_3O^+.

$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac)$ $\qquad K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$

$H_3O^+(ac) + Cl^-(ac) \rightleftharpoons HCl(ac) + H_2O(\ell)$ $\qquad K$ es muy pequeña

Ejercicio 17.25 Predicción de la solubilidad de sales en ácido

Prediga cuáles de las siguientes sales insolubles serán solubles en una solución 1 M de HCl.
(a) $ZnCO_3$ (b) FeS (c) AgBr (d) $BaCO_3$ (e) $Ca(OH)_2$

17.9 SOLUCIONES AMORTIGUADORAS

A menudo, un cambio en el pH de una solución puede producir cambios drásticos en el seno de ésta. Muchos organismos acuáticos sólo pueden sobrevivir dentro de un estrecho intervalo de pH. Si la lluvia ácida abate el pH de un lago o de una corriente, peces como la trucha pueden morir. Además, cuando se estudian organismos en el laboratorio hay que cuidar que las soluciones en las que viven tengan un pH más o menos constante. La sangre de los mamíferos es una solución en la que es crucial el mantenimiento de un pH constante. El pH normal de la sangre humana es de 7.40 ± 0.05. Si el pH baja de 7.35, se presenta una condición llamada *acidosis*; un incremento del pH más allá de 7.45 da lugar a la *alcalosis*. Ambas condiciones pueden poner en peligro la vida, aunque en la novela *La amenaza de Andrómeda* de Michael Crichton una acidosis y una alcalosis leves salvaron la vida de dos de los personajes (Figura 17.4).

La acidosis, por ejemplo, hace que la hemoglobina transporte menos oxígeno, y además deprime el sistema nervioso central, lo que en casos extremos puede causar un coma o la muerte. Además, la acidosis puede debilitar y hacer irregulares las contracciones cardiacas, lo que es síntoma de insuficiencia cardiaca. Para evitar tales problemas, el organismo debe mantener el pH de la sangre casi constante.

Figura 17.4 ***La amenaza de Andrómeda*, novela y guión cinematográfico de Michael Crichton.** En esta escena de la película, el científico Mark Hall se quita rápidamente su traje anticontaminación para ayudar en un experimento con miras a averiguar por qué dos personas, un bebé que llora sin parar y el borracho del pueblo, han sobrevivido al ataque de un ser extraterrestre, el cual requería sangre con un pH normal. El bebé estaba hiperventilando, y su sangre era ligeramente básica por el abatimiento del nivel de dióxido de carbono resultado de las exhalaciones rápidas. El borracho bebía Sterno, un gel sólido de acetato de sodio en etanol, y tomaba grandes dosis de aspirina para aliviar su dolor estomacal. Esto hizo que el pH de su sangre se volviera ligeramente ácido. Crichton, quien tiene un grado en medicina, también escribió *Parque Jurásico*.
(The Kobal Collection)

La sangre y otras soluciones que deben mantener un pH relativamente constante contienen un **amortiguador:** concentraciones comparables del par ácido-base conjugado de un ácido o una base débil. Las soluciones que resisten los cambios en el pH cuando se agregan cantidades limitadas de ácidos y bases se denominan **soluciones amortiguadoras.**

La adición de una pequeña cantidad de ácido o de base al agua pura afecta radicalmente el pH. Considere lo que sucede si se añade 0.01 mol de HCl a 1.0 L de agua. El pH cambia de 7 a 2 porque $[H_3O^+]$ cambia de 10^{-7} M a 10^{-2} M (0.01 mol/L). Este cambio de pH representa un *incremento de 100,000 veces* en $[H_3O^+]$. Asimismo, si se añade 0.01 mol de NaOH a 1 L de agua pura, el pH sube de 7 a 12, *una disminución de 100,000 veces* en $[H_3O^+]$. Si esas mismas cantidades de ácido o de base fuerte se agregaran a muestras de 1 L de una solución amortiguadora como la sangre humana, el pH bajaría o subiría en sólo 0.1 unidades de pH, respectivamente.

Acción amortiguadora

¿Cómo hace una solución amortiguadora para mantener su pH casi constante? Un amortiguador debe contener un *ácido capaz de reaccionar con cualquier base que se agregue*, y al mismo tiempo debe contener una *base capaz de reaccionar con cualquier ácido que se agregue*. También es necesario que los componentes ácido y básico de una solución amortiguadora no reaccionen entre sí. Un par ácido-base conjugado satisface este requisito. En un par conjugado, si el ácido y la base reaccionan entre sí simplemente producen base conjugada y ácido conjugado, y no se observa cambio alguno. Por ejemplo, cuando el ácido acético reacciona con el ion acetato, los productos son ion acetato y ácido acético.

$$\underset{\text{ácido}}{CH_3COOH(ac)} + \underset{\text{base}}{CH_3COO^-(ac)} \rightleftharpoons \underset{\text{base}}{CH_3COO^-(ac)} + \underset{\text{ácido}}{CH_3COOH(ac)}$$

Los amortiguadores generalmente consisten en cantidades aproximadamente iguales de un ácido débil y su base conjugada, o una base débil y su ácido conjugado.

Para ver cómo funciona un amortiguador, consideremos la sangre humana. El dióxido de carbono origina el amortiguador más importante (pero no el único) que afecta el pH de la sangre. En solución, el CO_2 reacciona con el agua para formar H_2CO_3, que entonces puede disociarse para producir iones H_3O^+ y HCO_3^-. Las reacciones son

$$CO_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$$

$$H_2CO_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

Una enzima de la sangre y muchos otros fluidos corporales, la anhidrasa carbónica, hace que se establezca rápidamente el equilibrio entre CO_2 y H_2O.

Las concentraciones normales de H_2CO_3 y HCO_3^- en la sangre son 0.0025 M y 0.025 M. Puesto que el H_2CO_3 es un ácido débil y el HCO_3^- es su base débil conjugada, constituyen un amortiguador. En tanto la proporción de las concentraciones de H_2CO_3 y HCO_3^- siga siendo aproximadamente 1:10, el pH de la sangre se mantendrá cerca de 7.4.

Si se añade una base fuerte como NaOH a este amortiguador, el ácido carbónico reaccionará con el OH^-. Puesto que el OH^- es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa, esta reacción es prácticamente total.

$$H_2CO_3(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow HCO_3^-(ac) + H_2O(\ell)$$

$$K' = 1/K_b(HCO_3^-) = 4.2 \times 10^7$$

Aquí, la constante de equilibrio es $1/Kb$ para el ion hidrógeno carbonato porque la reacción es el inverso de la hidrólisis de dicho ion. Si se agrega un ácido fuerte como HCl a este amortiguador, el HCO_3^- reaccionará con los iones hidronio del ácido. Puesto que el ion H_3O^+ es un ácido muy fuerte, la reacción entre HCO_3^- y H_3O^+ es prácticamente total.

$$HCO_3^-(ac) + H_3O^+(ac) \longrightarrow H_2CO_3(ac) + H_2O(\ell)$$

$$K' = 1/K_a(H_2CO_3) = 5.6 \times 10^4$$

En este caso, la constante de equilibrio es $1/K_a$ para el ácido carbónico, porque la reacción es el inverso de la ionización del ácido carbónico.

En muchos amortiguadores la proporción de concentraciones ácido-base es cercana a 1. En la sangre, empero, la proporción $[HCO_3^-]/[H_2CO_3]$ es de aproximadamente 10:1, por una buena razón. La sangre debe transportar más subproductos del metabolismo ácidos que básicos.

Ejercicio 17.26 ¿Posibles amortiguadores?

¿Una solución con cantidades molares iguales de HCl y NaCl podría actuar como amortiguador? ¿Y una solución con cantidades molares iguales de H_3PO_4 y KCl? Explique sus respuestas con detalle.

El pH de las soluciones amortiguadoras

El pH de una solución amortiguadora puede estimarse con base en la expresión para K_a si se conocen las concentraciones del ácido conjugado y la base conjugada. Por ejemplo, para sangre que contiene ácido carbónico 0.0025 M y ion hidrógeno carbonato 0.025 M,

$$K_a = \frac{[H_3O^+][HCO_3^-]}{[H_2CO_3]} = \frac{[H_3O^+](0.025)}{(0.0025)} = 4.2 \times 10^{-7}$$

$$[H_3O^+] = 4.2 \times 10^{-7} \times \left(\frac{0.0025}{0.025}\right) = 4.2 \times 10^{-8}$$

$$pH = -\log(4.2 \times 10^{-8}) = 7.38$$

Observe que en este cálculo la concentración del ion hidronio es un décimo de la K_a para el ácido carbónico, porque la proporción $[H_2CO_3]/[HCO_3^-]$ es igual a $\frac{1}{10}$. Para tener cantidades comparables del ácido conjugado y la base conjugada en la solución amortiguadora, esta proporción no puede ser mucho menor que $\frac{1}{10}$ (ni mucho mayor que 10). Por consiguiente, podemos usar este mismo par ácido-base para preparar soluciones amortiguadoras dentro de una gama de $[H_3O^+]$ que va desde $\frac{1}{10}$ K_a hasta 10 K_a aproximadamente. El intervalo de pH está limitado a aproximadamente una unidad de pH arriba o abajo de $-\log(K_a)$. En este caso, el intervalo de pH sería de 5.38 a 7.38 ($-\log 4.2 \times 10^{-7} = 6.38$). Se pueden usar otros pares ácido-base para preparar amortiguadores con intervalos de pH muy diferentes, determinados por el valor de K_a del ácido.

La proporción de concentraciones ácido-base necesaria para lograr un pH dado con una solución amortiguadora se calcula fácilmente utilizando la *ecuación de Henderson-Hasselbalch*. Esta ecuación se obtiene al escribir la expresión de la constante de equilibrio de un ácido débil y despejar $[H_3O^+]$.

$$HA(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A^-(ac)$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$[H_3O^+] = K_a\frac{[HA]}{[A^-]}$$

Si sacamos el logaritmo base 10 de ambos miembros de esta ecuación obtenemos

$$\log[H_3O^+] = \log K_a + \log\frac{[HA]}{[A^-]}$$

Si multiplicamos ambos miembros de la ecuación por -1 y usamos la relación $-\log(x) = \log(1/x)$, tenemos

$$-\log[H_3O^+] = -\log K_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$

Utilizando la definición de pH, y definiendo $-\log K_a$ como pK_a (análoga a la definición de pH), la ecuación se convierte en

$$pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$$ **Ecuación de Henderson-Hasselbalch**

El uso de "p*X*" para representar $-\log x$ o $-\log[x]$ es muy útil. Por ejemplo, si tenemos que medir a menudo valores pequeños de $[Ag^+]$, podríamos usar pAg en vez de ellos.

Como indica esta ecuación, si $[A^-] = [HA]$, entonces pH = pK_a porque log(1) = 0. El pH de un amortiguador es igual al pK_a del ácido débil cuando las concentraciones del ácido y su base conjugada son iguales. Se puede escoger fácilmente un amortiguador para mantener un pH dado con sólo examinar los valores de pK_a, que a menudo se tabulan junto con los valores de K_a. La tabla 17.6 da los valores de pK_a de varios ácidos comunes que pueden servir para preparar amortiguadores dentro del intervalo de pH de 4 a 10.

Observe que al disminuir K_a, pK_a aumenta; cuanto más débil es el ácido, mayor es el pK_a.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.7 Selección de un par ácido-base para una solución amortiguadora de pH conocido

Un experimento requiere una solución amortiguadora con un pH de 9.56. ¿Qué par ácido-base usaría para preparar tal solución amortiguadora, y qué proporciones molares de los compuestos tendría tal solución? Sólo puede usar uno de los pares ácido-base de la tabla 17.3.

Respuesta Puede usarse el par ácido-base NH_4^+/NH_3 con una proporción molar de 0.20 mol de NH_3 por cada 0.098 mol de NH_4^+.

Explicación Aunque en la tabla 17.3 hay muchos pares ácido-base, pocos de ellos servirían para preparar una solución amortiguadora con un pH de 9.56. Se necesita un par ácido-base con un pK_a cercano al pH que se está tratando de mantener. Esto es una consecuencia de la relación entre el ácido y su base conjugada ilustrada por la ecuación Henderson-Hasselbalch. Utilizando esta ecuación, vemos que si primero igualamos el pH objetivo al miembro derecho de la ecuación y luego suponemos concentraciones iguales del ácido y su base conjugada, el término logarítmico se convierte en cero (log de 1 es cero).

$$9.56 = pK_a + \log\frac{[A]}{[HA]} = pK_a + 0$$

Remítase ahora a la tabla 17.3 y busque un ácido cuyo pK_a sea lo más cercano posible al pH objetivo. Varios ácidos satisfacen este requisito, e incluyen el ácido bórico ($pK_a = 9.13$), el ion amonio ($pK_a = 9.25$), el ácido cianhídrico ($pK_a = 9.39$), el ion hexaacuahierro(II) ($pK_a = 9.49$) y el ion hidrógeno carbonato ($pK_a = 10.3$). Por razones prácticas, conviene evitar el ácido cianhídrico a causa de su toxicidad. Podemos usar cualquiera de los demás. Usemos el par amonio-amoniaco con su pK_a de 9.25. Si sustituimos esto en la ecuación de Henderson-Hasselbalch y usamos la concentración de NH_3 como A y la deNH_4^+ como HA, tenemos

$$9.56 = 9.25 + \log\frac{[A]}{[HA]} = 9.25 + \log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]}$$

$$\log\frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = 9.56 - 9.25 = 0.31$$

El antilogaritmo de 0.31 es $10^{0.31} = 2.04$; así, la proporción $[NH_3]/[NH_4^+]$ de los dos componentes del amortiguador debe ser 2.04. Esto indica que la concentración de NH_3 debe ser más o menos el doble de la de NH_4^+. Tanto el amoniaco como las sales de amonio son muy solubles en agua, así que si la concentración de NH_3 es de 0.20 mol/L, la concentración de sal amonio requerida es de 0.098 mol/L.

Lo preparación de soluciones amortiguodoras implico numerosos consideraciones prácticos que incluyen la toxicidod de los componentes, sus solubilidades, y si olguno de los componentes de la solución omortiguodora reocciona o no con otras sustoncias de lo solución.

El problema de desafío conceptual PC-17.D al finol del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Práctica de resolución de problemas 17.7

Utilice datos de la tabla 17.3 para seleccionar un par conjugado ácido-base que pueda servir para preparar una solución amortiguadora con cada una de las siguientes concentraciones de ion hidrógeno:

Ejercicio 17.27 Otro amortiguador de la sangre

Calcule la proporción de HPO_4^{2-} con $H_2PO_4^-$ en la sangre en el pH normal (7.40).

Ejercicio 17.28 ¿Qué reacción ocurre?

Si hay una concentración anormalmente alta de CO_2 en la sangre, cuál ion fosfato, $H_2PO_4^-$ o HPO_4^{2-} se usará para contrarrestar su presencia?

Si bien el pH de un amortiguador varía con el pK_a y la proporción de concentraciones ácido-base, las *cantidades* de ácido y base presentes en la solución amortiguadora determinan la **capacidad amortiguadora:** la cantidad de ácido o base que el amortiguador puede tolerar sin que cambie el pH. Una vez que casi todo el ácido de un amortiguador ha reaccionado con una base, la adición de un poco más de base puede incrementar considerablemente el pH porque ya casi no queda ácido para neutralizar a la base. Asimismo, si se añade suficiente ácido a un amortiguador como para reaccionar con casi toda su base débil, el pH bajará significativamente. En ambos casos, se habrá consumido la capacidad amortiguadora. Por ejemplo, 1 L de una solución amortiguadora que es 0.25 M en CH_3COOH y 0.25 M en CH_3COO^- contiene 0.25 mol de CH_3COOH y 0.25 mol de CH_3COO^-. Esta solución no podrá

TABLA 17.6 **Sistemas amortiguadores útiles en diversos valores de pH**[1]

pH deseado	Ácido débil	Base débil	K_a(ácido débil)	pK_a
4	Ácido láctico ($CH_3CHOHCOOH$)	Ion lactato ($CH_3CHOHCOO^-$)	1.4×10^{-4}	3.85
5	Ácido acético (CH_3COOH)	Ion acetato (CH_3COO^-)	1.8×10^{-5}	4.74
6	Ácido carbónico (H_2CO_3)	Ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-)	4.2×10^{-7}	6.38
7	Ion dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$)	Ion hidrógeno fosfato (HPO_4^{2-})	6.2×10^{-8}	7.21
8	Ácido hipocloroso ($HClO$)	Ion hipoclorito (ClO^-)	3.5×10^{-8}	7.46
9	Ion amonio (NH_4^+)	Amoniaco (NH_3)	5.6×10^{-10}	9.25
10	Ion hidrógeno carbonato (HCO_3^-)	Ion carbonato (CO_3^{2-})	4.8×10^{-11}	10.32

[1]Adaptado de W. L. Masterton y C. N. Hurley: *Chemistry–Principles and Reactions*, 3a. ed., Filadelfia, Saunders College Publishing, 1997.

manejar la adición de 0.30 mol de ácido fuerte o 0.30 mol de base fuerte porque tales adiciones agotarían toda la base débil o todo el ácido débil, y el pH bajaría o subiría de manera acorde. En la tabla 17.6 se resumen varios sistemas amortiguadores comunes.

Ejercicio 17.29 Amortiguadores y pH

Estime el pH de cada uno de estos amortiguadores:

(a) H_2CO_3(0.10 M)/HCO_3^-(0.25 M)

(b) $H_2PO_4^-$(0 10 M)/HPO_4^{2-}(0.25 M)

(c) NH_4^+(0.10 M)/NH_3(0.25 M)

Ejercicio 17.30 Capacidad amortiguadora

Si se prepara un amortiguador con 0.25 mol de H_3PO_4 y 0.15 mol de $H_2PO_4^-$ en 500 mL de solución, ¿el amortiguador podrá mantener su pH si se agregan 6.2 g de KOH?

Ejercicio 17.31 Amortiguadores poco comunes

Suponga que una sonda espacial regresa con un organismo acuático para el que los compuestos de carbono son tóxicos. El organismo tampoco puede tolerar el fósforo, el nitrógeno, el azufre ni el boro; de hecho sólo puede tolerar agua y diversos iones metálicos en solución. ¿Qué par ácido-base escogería para preparar una solución amortiguadora en la que el organismo pueda crecer si éste requiere un pH cercano a 10.6?

Ejercicio 17.32 ¿Qué es exactamente un amortiguador?

Explique por qué una solución de ácido acético en agua, que contiene ácido acético y iones acetato, no puede ser un amortiguador

17.10 LLUVIA ÁCIDA

Los óxidos que producen ácidos cuando se disuelven en agua se llaman óxidos ácidos.

El químico y climatólogo inglés Robert Angus Smith fue el primero en usar el término *lluvia ácida* en 1872. Describió con este término la precipitación ácida que cayó sobre Manchester, Inglaterra, al principio de la Revolución Industrial. Aunque el agua neutra tiene un pH de 7, el agua de lluvia se acidifica naturalmente porque lleva disuelto dióxido de carbono, un componente normal de la atmósfera. El CO_2 reacciona reversiblemente con el agua para formar una solución de ácido carbónico, un ácido débil.

$$2\ H_2O(\ell) + CO_2(g) \rightleftarrows H_3O^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

En el equilibrio, el pH de una solución de CO_2 del aire es cercano a 5.6. Cualquier precipitación con un pH por debajo de 5.6 se considera **lluvia ácida.**

El dióxido de nitrógeno (NO_2) de fuentes industriales y naturales puede reaccionar con el agua en la atmósfera para producir ácidos. El NO_2 produce ácido nítrico (HNO_3) y ácido nitroso (HNO_2).

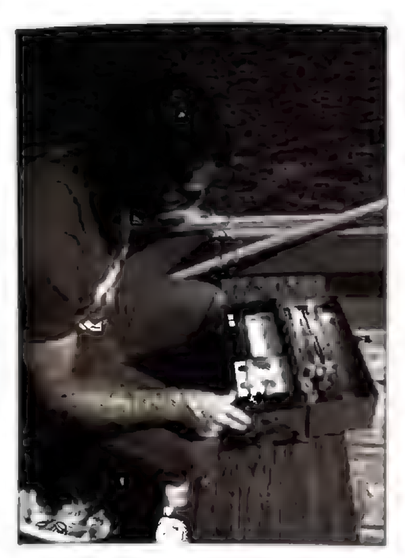
$$2\ NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow HNO_3(ac) + HNO_2(ac)$$

El dióxido de azufre (SO_2) produce ácido sulfuroso (H_2SO_3) y, si hay oxígeno presente, ácido sulfúrico (H_2SO_4).

$$2\ SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ SO_3(g)$$

$$SO_3(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

Cuando las condiciones son favorables, estas gotitas de agua ácidas se precipitan como lluvia o nieve con un pH menor que 5.6. Muestras de núcleos de hielo tomadas en Groenlandia y que se remontan a 1900 contienen iones sulfato (SO_4^{2-}) y nitrato (NO_3^-). Esto indica que la lluvia ácida ha sido común, al menos desde 1900.



Verificación del pH del agua de un lago. En este lago de las montañas Pocono, en Pennsylvania, el pH fue de 4.4. *(Runk/Schoenberger de Grant Heilman)*

Ejercicio 17.33 Reacciones que producen lluvia ácida

¿Las reacciones del dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre con agua son reacciones redox? Si lo son, nombre los productos oxidados y reducidos de cada reacción.

La lluvia ácida es un problema actual a causa de las grandes cantidades de estos óxidos ácidos que las actividades humanas están inyectando en la atmósfera cada año (⇐ *págs. 644 y 647*). Si esta precipitación cae en áreas naturales que no pueden tolerar fácilmente tal acidez, surgen problemas ambientales graves. El pH medio anual de la precipitación que cae en gran parte del noreste de Estados Unidos y el noreste de Europa está entre 4 y 4.5. En tormentas específicas en algunas zonas en las que hay numerosas fuentes de SO_2 y NO (NO_2) se han registrado en la lluvia valores de pH de hasta 1.5. Para complicar aún más la situación, la lluvia ácida es un problema internacional, debido a que ni la lluvia ni la nieve respetan las fronteras. Muchos residentes de Canadá han protestado porque gran parte de la lluvia ácida que cae sobre ciudades y bosques canadienses es el resultado de óxidos ácidos producidos en Estados Unidos (Figura 17.5).

17.11 QUÍMICA ÁCIDO-BASE PRÁCTICA

Además de ser importantes materias primas industriales que se utilizan en la fabricación de fertilizantes, metales, plásticos y alimentos, diversos ácidos y bases tienen

Figura 17.5 Formación y precipitación de lluvia ácida. Casi todos los óxidos de azufre causantes de la lluvia ácida provienen de los estados del Medio Oeste de Estados Unidos. Los vientos dominantes transportan las gotitas de ácido sobre el Noreste y hacia Canadá. Los óxidos de nitrógeno también contribuyen a la formación de lluvia ácida.

muchas aplicaciones prácticas en el hogar. Usamos antiácidos para neutralizar la acidez estomacal, y los jardineros utilizan sales ácidas como el hidrógeno sulfato de sodio ($NaHSO_4$) para acidificar los suelos, o cal (CaO) para hacerlos más básicos. En la cocina, el bicarbonato de sodio y los polvos para hornear sirven para que la masa de galletas y pasteles "suba", y en toda la casa se usan ácidos y bases débiles para limpiar desde los platos y la ropa hasta el automóvil familiar y el perro.

Neutralización de la acidez estomacal

El pH del líquido estomacal humano es aproximadamente 1. Este pH tan ácido se debe al HCl secretado por miles de células de la pared del estómago que se especializan en transportar $H_3O^+(ac)$ y $Cl^-(ac)$ de la sangre (Figura 17.6). El propósito

Los iones Cl^- segregados por las células de las paredes del estómago provienen principalmente de la sal de mesa (NaCl) que ingerimos, y de los alimentos que contienen sal, como el pescado.

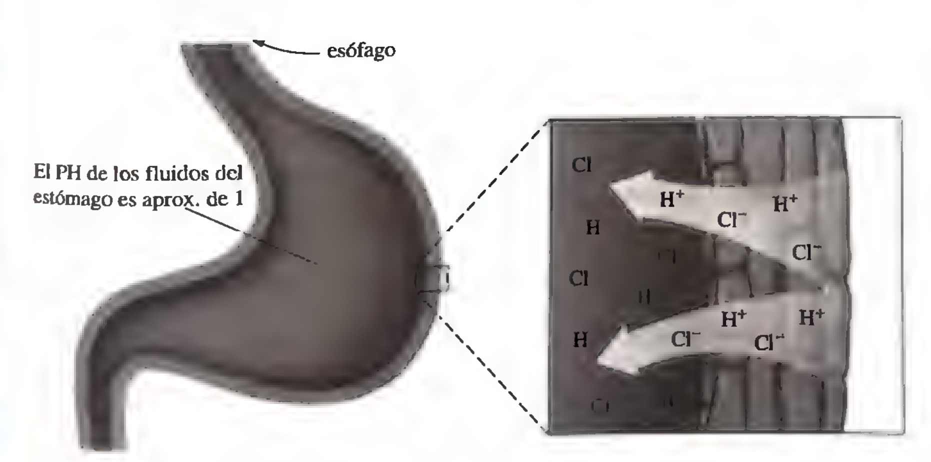


Figura 17.6 Formación de ácido clorhídrico en el recubrimiento del estómago. El recubrimiento del estómago contiene células que secretan una solución de ácido clorhídrico. El pH de la solución es de alrededor de 1. El estómago de algunas personas produce más ácido que el necesario para la digestión primaria de los alimentos. Esto hace que burbujas de ácido suban por el esófago y produzcan la sensación conocida como acedía. Cada año se gastan miles de millones de dólares en antiácidos para controlar la acidez gástrica.

TABLA 17.7 Química ácido-base de algunos antiácidos

Compuesto	Reacción en el estómago	Ejemplos de productos comerciales
Leche de magnesia: $Mg(OH)_2$ en agua	$Mg(OH)_2(s) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$	Leche de magnesia de Phillips
Carbonato de calcio: $CaCO_3$	$CaCO_3(s) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 3\ H_2O(\ell) + CO_2(g)$	Tums, Di-Gel
Bicarbonato de sodio: $NaHCO_3$	$NaHCO_3(s) + H_3O^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$	Bicarbonato, Alka-Seltzer
Hidróxido de aluminio: $Al(OH)_3$	$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$	Amphojel
Carbonato de dihidroxialuminio y sodio: $NaAl(OH)_2CO_3$	$NaAl(OH)_2CO_3(s) + 4\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + Al^{3+}(ac) + 7\ H_2O(\ell) + CO_2(g)$	Rolaids

principal de este ácido es suprimir el crecimiento de bacterias y ayudar a la digestión de ciertos alimentos. El estómago resiste la presencia del ácido clorhídrico porque su recubrimiento interior es reemplazado a razón de medio millón de células por minuto. Sin embargo, cuando se ingiere demasiada comida y el estómago se dilata, o cuando se irrita porque el alimento está muy condimentado, parte de su contenido ácido puede llegar al esófago (reflujo gastroesofágico) lo cual produce una sensación de ardor llamada *acidez*.

Un antiácido es una base que sirve para neutralizar el ácido gástrico. La dosis recomendada es la cantidad de base necesaria para neutralizar *parte* del ácido, pero no todo. En la tabla 17.7 se muestran varios antiácidos y sus reacciones ácido-base. Las personas que necesitan restringir la cantidad de sodio (Na^+) en su dieta, deben evitar los antiácidos como el bicarbonato de sodio.

Ejercicio 17.34 ¿Antiácidos fuertes?

Explique por qué nunca se usan bases fuertes como NaOH o KOH como antiácidos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 17.8 Neutralización del ácido estomacal

¿Cuántos moles (y qué masa) de HCl pueden neutralizarse con 0.750 g del antiácido $CaCO_3$?

Respuesta 1.50×10^{-2} mol de HCl, 0.547 g de HCl

Explicación La ecuación balanceada para esta reacción se da en la tabla 17.7. En ella vemos que 1 mol del antiácido reacciona con 2 mol de HCl, cuya masa molar es de 36.46 g.

$$\text{Cantidad de } CaCO_3 = 0.750\ \text{g} \times \left(\frac{1\ \text{mol } CaCO_3}{100.1\ \text{g } CaCO_3}\right) = 7.49 \times 10^{-3}\ \text{mol de } CaCO_3$$

Utilizando la relación estequiométrica,

$$\text{Cantidad de HCl} = 7.49 \times 10^{-3}\ \text{mol de } CaCO_3 \times \left(\frac{2\ \text{mol HCl}}{1\ \text{mol } CaCO_3}\right) = 1.50 \times 10^{-2}\ \text{mol HCl}$$

PRÁCTICA QUÍMICA

La aspirina y la digestión

La aspirina es un fármaco potente capaz de aliviar el dolor, y bajar la fiebre y la inflamación. Estudios recientes indican que también podría reducir la formación de coágulos y la incidencia de enfermedades cardiacas. La aspirina se prepara a partir del ácido salicílico, que se encuentra en forma natural en diversas plantas. Sin embargo, el efecto del ácido salicílico sobre el estómago lo convierte en un analgésico muy desagradable. La aspirina comercial es un derivado del ácido salicílico llamado ácido acetilsalicílico (← *pág. 187*), que ofrece todos los beneficios del ácido salicílico y causa menos molestias.

No obstante, la aspirina sigue siendo un poco ácida y a veces puede causar molestias en las personas susceptibles a la irritación estomacal. Es por ello que actualmente se venden varias formas distintas de aspirina. La primera y la más común es la aspirina simple. Las personas con problemas estomacales tienen la opción de tomar aspirina amortiguada, que incluye un amortiguador en la tableta para aminorar el efecto de la acidez de la aspirina. Una innovación más reciente es la aspirina entérica, la cual es aspirina normal con un recubrimiento que impide que se disuelva en el ácido estomacal, pero sí le permite disolverse en el intestino delgado, que es alcalino.

Para este experimento, obtenga al menos tres tabletas de cada tipo de aspirina. Ejemplos de aspirina normal son Bayer y Anacin. La aspirina amortiguada puede encontrarse como Bufferin o Bayer Plus. La aspirina entérica se obtiene comúnmente como Bayer Enteric o Ecotrin. Llene con agua tres vasos transparentes. Coloque una tableta entera de aspirina normal en el primer vaso, una de aspirina amortiguada en el segundo y una de aspirina entérica en el tercer vaso. Observe los cambios en las tabletas a intervalos de un minuto hasta que deje de haber cambios. Ahora repita este experimento usando vinagre en lugar de agua para disolver las tabletas. Observe cada una de las tabletas en el vinagre a intervalos de 30 segundos hasta que no perciba ningún cambio. Para el experimento final, llene los vasos con agua, añada 2 cucharaditas de bicarbonato de sodio y agite hasta disolverlo. Una vez que tenga su solución de bicarbonato, añada una tableta de cada tipo de aspirina y observe lo que sucede.

Diversos antiácidos comunes, todos los cuales contienen compuestos débilmente básicos como bicarbonato de sodio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio y carbonato de calcio. El matraz contiene una tableta de Alka-Seltzer que produce CO_2 gaseoso en agua. Esta tableta contiene bicarbonato de sodio y ácido cítrico, que no reaccionan entre sí hasta que entran en contacto con el agua. *(C.D. Winters)*

¿Cómo reaccionó cada tableta en cada una de las soluciones? La acidez del vinagre imita la acidez del estómago. La naturaleza basica del bicarbonato deberá haber imitado el entorno intestinal, que sigue al estómago en el aparato digestivo. ¿Cómo supone que funciona cada tipo de aspirina según su capacidad para disolverse en este experimento? ¿Esto le hace pensar en el tipo de aspirina que toma?

$$\text{Masa de HCl} = 1.50 \times 10^{-2}\ \text{mol HCl} \times \left(\frac{36.46\ \text{g HCl}}{1\ \text{mol HCl}}\right) = 0.547\ \text{g HCl}$$

Práctica de resolución de problemas 17.8

Utilizando las reacciones de la tabla 17.7, determine cuál antiácido puede neutralizar más ácido estomacal por gramo de antiácido (suponga HCl 1.0 M).

Química ácido-base en la cocina

Además del vinagre, que es una solución de más o menos al 5% de ácido acético en agua, en la cocina hay otros productos que contienen ácidos. El jugo de limón con que damos sabor al té, el pescado y los aderezos de ensalada, contiene ácido cítrico.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

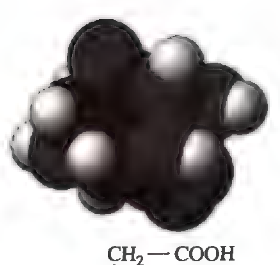
Tagamet HB y Pepcid AC sin receta médica

El tratamiento de la indigestión ácida es un gran negocio. En Estados Unidos cada año se gastan cerca de 3000 millones de dólares en productos para neutralizar el exceso de acidez estomacal (esto equivale a unos 11 dólares por persona al año). Durante muchos años, la única esperanza para quienes padecen indigestión ácida era alguna forma de base débil, como el bicarbonato de sodio (demasiado sodio) o algún otro producto comercial (Tabla 17.7). El uso de tales compuestos se ha generalizado entre las personas cuyo estómago responde con una secreción acelerada de HCl a un exceso de comida o muy condimentada. Además, muchos alimentos con mucho contenido de grasas, los tomates, las cebollas, la menta, el café y las bebidas de cola tienden a relajar el músculo que cierra la abertura superior por la que entran los alimentos al estómago. Esto causa una condición llamada esofagitis con reflujo que produce un dolor similar al de un ataque cardiaco. Neutralizar el exceso de ácido ayuda, pero no controla totalmente los síntomas. Desde hace algún tiempo ha sido posible comprar con receta médica varios fármacos que pueden reducir la producción de HCl del estómago, y desde 1994 se han podido adquirir sin receta en Estados Unidos. Actualmente se pueden comprar sin receta Tagamet HB (cimetidina), Pepcid AC (famotidina), Zantac 75 (ranitidina) y Axid (nizatidina). (De hecho, en muchas tiendas departamentales se ofrecen muestras gratuitas.) Si bien estos compuestos son las más recientes innovaciones farmacéuticas, la publicidad puede generar mucha confusión y dificultar la elección de un producto.

(George Semple)

Aunque podría haber diferencias entre estos fármacos en cuanto a la dosis o la formulación, químicamente todos actúan con el mismo mecanismo eficaz. Al igual que muchas otras actividades del organismo, la secreción de ácido gástrico se controla por la interacción de mensajeros químicos transportados por la sangre y receptores en la superficie de las células. Estos mensajeros interactúan con los receptores de forma parecida a como lo hacen las enzimas y los sustratos (← ***pág. 543***). La interacción está regida por la forma molecular y las atracciones no covalentes entre mensajeros y receptores. Estos fármacos para controlar la acidez se unen a las células receptoras en los llamados receptores H2, pero no los activan. Así, la secreción de ácido se reduce porque los receptores están bloqueados y los mensajeros que normalmente los activarían no pueden interactuar con ellos y causar la producción de ácido estomacal. Estos fármacos también se llaman bloqueadores H2. (Hay un remedio casero que puede usted probar: la goma de mascar estimula la producción de saliva, la cual se lleva el ácido del esófago.)

Fuente: National Digestive Diseases Information Clearinghouse, sitio Internet http://www.gastro.com/heartbrn.htm



$$\begin{array}{c} CH_2-COOH \\ | \\ H-O-C-COOH \\ | \\ CH_2-COOH \end{array}$$

ácido cítrico

Una de las sustancias más útiles en la cocina es el dióxido de carbono gaseoso, que se produce con una reacción ácido-base. Este gas es el que hace que la masa de diversos panes y pasteles "suba". Si se crean burbujas de gas dentro de la masa durante la cocción, la consistencia del producto final (galleta, pastel, bizcocho, etc.) es más agradable para comer. Se añaden diversas fuentes de CO_2 a una masa antes de meterla en el horno. Un método es la producción de CO_2 por la fermentación de carbohidratos por levaduras. Muchos panes comerciales y bizcochos caseros utilizan levadura para producir el CO_2 que hace subir a estas masas. La producción de CO_2 por levadura es un proceso lento y a veces es deseable preparar panes rápidamente. Puesto que una sal de carbonato o bicarbonato es una fuente cómoda de CO_2, basta mezclarla con una fuente de ácido para generar el gas.

El bicarbonato de sodio, $NaHCO_3$, es una buena fuente de CO_2. Podemos hacer galletas rápidas en casa usando bicarbonato y alguna fuente de ácido. Pero, ¿qué ácido conviene usar? Obviamente se requiere un ácido débil, pues de lo contrario sería necesario neutralizar totalmente el ácido para poder ingerir el alimento. Podría usarse vinagre, pero impartiría un sabor desagradable al pan. Hace tiempo se descubrió que el ácido láctico ($CH_3CHOHCOOH$) que está presente en la leche y que se for-

ma en mayores cantidades cuando se agria, es un ácido apropiado para reaccionar con el bicarbonato. Las galletas que se hacen con estos ingredientes para producir CO_2 "suben" rápidamente en el horno y tienen buen sabor.

$$\underset{\text{ácido láctico}}{\mathrm{CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCOOH(ac)}} + \mathrm{HCO_3^-(ac)} \longrightarrow \underset{\text{ion lactato}}{\mathrm{CH_3\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{C}}HCOO^-(ac)}} + \mathrm{H_2CO_3(ac)}$$

$$\underset{\text{ácido carbónico}}{\mathrm{H_2CO_3(ac)}} \longrightarrow \mathrm{CO_2(g) + H_2O(\ell)}$$

Cuando no se tiene leche agria o cuando se desea un sabor diferente, otra fuente apropiada de ácido para que reaccione con el ion bicarbonato es el ion dihidrógeno fosfato ($H_2PO_4^-$). Este ion se encuentra en los polvos para hornear, que son una mezcla de dihidrógeno fosfato de sodio o de potasio y bicarbonato de sodio. Las dos sales del polvo para hornear no reaccionan entre sí cuando están secas, pero cuando se mezclan con agua en la masa, la reacción comienza a producir CO_2 y se acelera cuando la masa se coloca en el horno.

Considere la lista de ingredientes para panqués de leche agria y arándanos que se da al margen. Hay dos fuentes de ácido y dos fuentes de bicarbonato, que producen el CO_2 que hace que estos panqués suban en el horno. ¿Sabe cuáles son?

Acción del polvo para hornear. El polvo para hornear contiene el ácido débil dihidrógeno fosfato de calcio, $Ca(H_2PO_4)_2$, y la base débil hidrógeno carbonato de sodio. Éstos reaccionan para formar CO_2 y agua. Aquí se agrega KH_2PO_4 sólido a una solución de $NaHCO_3$. *(C.D. Winters)*

Panqués de leche agria y arándanos

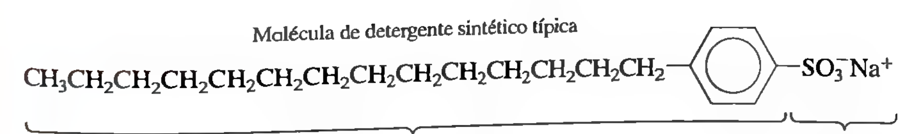
- $2\frac{1}{2}$ tazas de harina
- $1\frac{1}{2}$ cucharaditas de polvo de hornear
- $\frac{1}{2}$ cucharadita bicarbonato
- $\frac{1}{2}$ taza de azúcar
- $\frac{1}{4}$ cucharadita de sal
- 2 huevos batidos
- 1 taza de leche agria
- 3 oz de mantequilla
- $1\frac{1}{2}$ tazas de arándanos (para dar sabor)

> **Ejercicio 17.35 Fuentes de CO_2**
>
> Explique por qué no se usa Na_2CO_3 como fuente de CO_2 en panadería. ¿Podría usarse $CaCO_3$? ¿Por qué?

Limpiadores caseros

Casi todos los compuestos para limpiar como detergentes para vajillas, polvos para fregar, detergentes para ropa y limpiadores de horno son básicos. Unos cuantos, como los limpiadores de tazas de inodoro y algunos desinfectantes, son ácidos. Se usa ácido muriático (ácido clorhídrico) para limpiar tabiques y concreto en la construcción de casas nuevas o cuando se remodelan. Los detergentes sintéticos se formulan de moléculas orgánicas diseñadas de modo que tengan una mejor acción limpiadora que los jabones, pero que reaccionen menos con los iones de carga 2+ que están presentes en el agua dura. Por ello, los detergentes sintéticos a menudo son más económicos y más eficaces en el agua dura que el jabón. Hay muchos detergentes sintéticos en el mercado. Un inventario de materiales de limpieza de un hogar típico podría incluir media docena o más de productos preparados para tareas específicas como limpiar la piel, el cabello, la ropa, los pisos o el automóvil.

La estructura molecular de un detergente sintético, como la de un jabón, consiste en un grupo largo soluble en aceite (hidrofóbico, *pág. 758*) y un grupo soluble en agua (hidrofílico, *pág. 758*).



Parte soluble en aceite (hidrofóbica)

Un detergente con un extremo amonio ($-NH_4^+$) también sería catiónico.

Grupos hidrofílicos típicos son el sulfato con carga negativa ($-SO_3^-$), el sulfonato ($-SO_3^-$) y el fosfato ($-OPO_3^{2-}$). Los compuestos con estos grupos se llaman *tensoactivos aniónicos*.

Casi todos los *tensoactivos catiónicos* (con carga positiva) son halogenuros cuaternarios de amonio (cuatro grupos unidos al átomo de nitrógeno central) con la fórmula general

$$\begin{array}{c} R_2 \\ | \\ R_1{-}N^{+}{-}R_4X^{-} \\ | \\ R_3 \end{array}$$

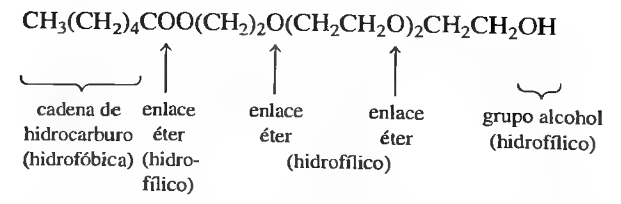
donde uno de los grupos R es una cadena de hidrocarburo larga y otro a menudo incluye un grupo —OH. El X^- de la fórmula representa un ion halogenuro como cloruro (Cl^-) o bromuro (Br^-).

Los detergentes catiónicos por lo general son incompatibles con los aniónicos. Si se juntan, pueden precipitar de la solución productos insolubles, y el precipitado no tiene ninguna de las propiedades deseables de cualquiera de los detergentes. Por otra parte, la reacción de los detergentes catiónicos con los detergentes aniónicos en exceso hace útiles a los primeros como suavizadores de telas. Cuando queda algo de detergente catiónico en una tela después de lavarla, es común que pierda su suavidad. Si se enjuaga lo suficiente se elimina el exceso de detergente, pero los ciclos de enjuagado con ahorro de agua de la mayor parte de las lavadoras, casi nunca usan suficiente agua para sacar todo el detergente. Una pequeña cantidad de detergente catiónico en el agua de enjuagado es suficiente para reaccionar con el exceso de detergente aniónico. El resultado es una capa superficial uniforme que hace que la tela se sienta más suave.

Casi todos los detergentes catiónicos también pueden matar bacterias. Los detergentes de amonio cuaternario son especialmente eficaces en este sentido y se les utiliza mucho como desinfectantes, limpiadores de tazas de inodoro y aplicaciones similares.

Además de los detergentes aniónicos y catiónicos, hay algunos detergentes *no iónicos*. Éstos tienen un grupo polar hidrofílico sin carga unido a un grupo orgánico grande con baja polaridad; por ejemplo,

Molécula de detergente no iónico



La cadena de carbono de esta molécula es hidrofóbica, soluble en aceite, y el resto de la molécula es hidrofílica; éstas son las propiedades que necesita una molécula para ser detergente.

Los detergentes no iónicos tienen varias ventajas respecto a los iónicos. Puesto que no contienen grupos iónicos, los detergentes no iónicos no pueden formar sales con los iones calcio, magnesio y hierro y por tanto no son afectados por las aguas duras. Por la misma razón, los detergentes no iónicos no reaccionan con ácidos y pueden usarse en soluciones ácidas relativamente fuertes, lo que los hace útiles en los limpiadores para tazas de inodoro.

En general, los detergentes no iónicos hacen menos espuma que los agentes tensoactivos iónicos, propiedad que es deseable en las aplicaciones en las que la espuma es objetable, como en el lavado de vajillas. Hoy en día cerca de la tercera parte de todos los detergentes que se venden, incluida la mayor parte de los detergentes líquidos para ropa, son del tipo no iónico.

Apenas hace unas décadas, las cosas eran muy distintas. Era común usar jabón de lejía para limpiar la ropa además de la piel. Este tipo de jabón se elaboraba usando lejía pura (NaOH) o carbonatos de sodio y potasio (Na_2CO_3, también llamado sosa de lavar, y K_2CO_3, también llamado potasa) de las cenizas de madera (⇐ *pág. 758*). Casi siempre el jabón que se hacía empleando estas tres bases contenía cantidades atrapadas apreciables de base sin reaccionar, pero esto se consideraba deseable porque ayudaba a elevar el pH y disgregar las partículas de suciedad gruesas comunes en las telas en esos tiempos. Además, las telas de entonces eran mucho más duraderas que las actuales.

Lo más cercano al jabón de lejía que vemos hoy es el detergente para lavavajillas típico (Tabla 17.8).

TABLA 17.8 Formulación de un detergente lavavajillas

	% por peso
Carbonato de sodio, Na_2CO_3	37.5
Tripolifosfato de sodio, $Na_5P_3O_{10}$	30
Metasilicato de sodio, Na_2SiO_3	30
Tensoactivo para baja espuma	0.5
Dicloroisocianurato de sodio (fuente de Cl_2)	1.5
Otros ingredientes, por ejemplo colorantes	0.5

Los primeros tres ingredientes de esta tabla reaccionan con agua en reacciones de hidrólisis para producir OH^- y elevar el pH. La reacción entre el ion carbonato y el agua produce iones OH^- y una solución fuertemente básica.

$$CO_3^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow HCO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

Ésta era una de las reacciones causantes del elevado pH del jabón de lejía.

El ion tripolifosfato consiste en iones fosfato que se unen compartiendo átomos de oxígeno puente en una estructura parecida a la de algunos silicatos (⇐ *pág. 698*). Una solución al 1% de este ion en agua produce una solución con un pH de 9.7.

$$\underset{\text{ion tripolifosfato}}{P_3O_{10}^{5-}(ac)} + H_2O(\ell) \longrightarrow HP_3O_{10}^{4-}(ac) + OH^-(ac)$$

El ion metasilicato también se hidroliza extensamente para producir iones OH^- en solución.

$$\underset{\text{ion metasilicato}}{SiO_3^{2-}} + H_2O(\ell) \longrightarrow HSiO_3^-(ac) + OH^-(ac)$$

Juntas, estas tres sales producen dentro del lavavajillas soluciones con un pH cercano a 12.5, lo bastante alto como para que durante el ciclo de agitación las grasas animales y vegetales se separen rápidamente de las superficies a las que se adhirieron. El detergente ayuda a disolver estas partículas aceitosas y el agua de enjuagado se las lleva.

Ejercicio 17.36 pH de una solución limpiadora básica

Calcule el pH de una solución que es 5.2 M en carbonato de sodio.

Los limpiadores sólidos altamente cáusticos como los destapacaños a menudo contienen NaOH casi al 100%. (*Véase en* ⇐ *pág. 629* una explicación de la producción de H_2 gaseoso a partir de aluminio metálico en algunos destapacaños.) Los destapacaños líquidos a menudo tienen 50% o más de NaOH por peso en agua. Estas soluciones, al ser más densas que el agua, se hunden al fondo de la trampa del caño

y rápidamente comienzan a disolver partículas de alimentos, pelo y otros materiales que están tapando el caño. Los limpiadores de hornos que se rocían contienen una solución de NaOH mezclada con un detergente y un propelente que impulsa la mezcla hacia las superficies del horno. Esta mezcla es lo bastante espesa como para adherirse a las paredes del horno el tiempo necesario para que la solución fuertemente básica disgregue las partículas de alimentos solidificadas por cocción. Si los alimentos se hornearon a una temperatura alta, es probable que las partículas se hayan carbonizado. En tal caso la única forma de quitar los depósitos es raspando.

La solución blanqueadora ordinaria, muy usada en lavandería, contiene hipocloritos de sodio, potasio y calcio en solución acuosa. Estas soluciones son básicas a causa de la hidrólisis del ion hipoclorito (⇐ *pág. 790, Ejemplo de resolución de problemas 17.6*).

$$OCl^-(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow HOCl\ (ac) + OH^-(ac)$$

Todas las soluciones ácidas y básicas, tanto en el laboratorio como en el hogar, pueden ser peligrosas. Resulta interesante que los ácidos son un poco menos peligrosos que las soluciones de bases porque el ion H_3O^+ tiende a *desnaturalizar* las proteínas (⇐ ***pág. 545***) cuando entra en contacto con ellas. Este proceso de desnaturalización hace que casi todas las proteínas se endurezcan y formen una capa protectora, lo que evita un ataque adicional por parte del ácido, a menos que esté caliente o muy concentrado. Las soluciones básicas, en cambio, tienden a disolver lentamente las proteínas sin causar mucho dolor al hacerlo. A menudo las soluciones básicas causan un daño considerable antes de que la persona se dé cuenta de que hay un problema. Siempre hay que tener cuidado con los ácidos y bases caseros, pues con frecuencia están tan concentrados y son tan perjudiciales como los materiales industriales. Si alguna de estas soluciones cae sobre la piel, lávese con agua durante al menos 15 minutos; y si le entra ácido o base en los ojos pida a alguien que llame a un médico mientras usted comienza a lavar con suavidad la parte afectada con mucha agua. La advertencia internacional que debe colocarse en embarques de ácidos y bases en cantidades de más de 1000 lb ilustra esquemáticamente los peligros de estas sustancias (Figura 17.7).

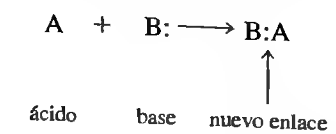
Figura 17.7 Anuncio de advertencia obligatorio en cargas de 1001 libras o más de ácidos o de bases transportadas por carretera o por ferrocarril. Los reglamentos del Departamento de Transporte de EUA son muy estrictos en cuanto a la señalización de cargas de sustancias corrosivas o peligrosas durante su transporte. Las advertencias se diseñan de modo que sean fáciles de interpretar. Las imágenes de reacciones con la piel humana y los metales son claras.

Ejercicio 17.37 Limpieza de aceites del petróleo

Los aceites y grasas del petróleo son diferentes de los de origen animal o vegetal. ¿Por qué no son eficaces los detergentes ordinarios para limpiar aceites de petróleo de las manos o la ropa?

17.12 ÁCIDOS Y BASES DE LEWIS

En 1923, cuando Brønsted y Lowry propusieron en forma independiente su concepto de ácido-base, Gilbert N. Lewis también desarrollaba un nuevo concepto de ácidos y bases. A principios de la década de 1930 Lewis había propuesto definiciones de ácidos y bases que son más generales que las de Brønsted y Lowry porque se basan en el compartimiento de pares de electrones, más que en la transferencia de protones. Un **ácido de Lewis** es *una sustancia que puede aceptar un par de electrones para formar un nuevo enlace*, y una **base de Lewis** es *una sustancia que puede donar un par de electrones para formar un nuevo enlace*. Esto significa que, según Lewis, ocurre una reacción ácido-base cuando hay una molécula (o ion) que tiene un par de electrones susceptible de ser donado y una molécula (o ion) capaz de aceptar un par de electrones.



Este tipo de enlace se definió antes como un enlace covalente coordinado (← *pág. 384*) que está presente en muchos compuestos moleculares neutros y también en los iones complejos.

Un ejemplo sencillo de reacción ácido-base de Lewis es la formación de un ion hidronio a partir de H^+ y agua. El ion H^+ no tiene electrones, mientras que la molécula de agua tiene dos pares no compartidos en el átomo de oxígeno. Uno de los pares de electrones puede compartirse entre el H^+ y el agua, formando un enlace O—H.

$$H^+ + :\underset{\substack{|\\H}}{O}-H \longrightarrow H:\underset{\substack{|\\H}}{O}-H^+$$

ion hidronio

Tales reacciones son muy comunes. En general, los ácidos de Lewis son cationes o moléculas neutros con un orbital vacío disponible, y las bases de Lewis son aniones o moléculas neutrales con un par solitario de electrones.

Iones metálicos positivos como ácidos de Lewis

Todos los cationes metálicos son ácidos de Lewis en potencia; no sólo atraen electrones por su carga positiva, sino que todos tienen al menos un orbital vacío. Éste puede dar cabida a un par de electrones donado por una base y así formar un enlace químico de dos electrones. Por ello, los iones metálicos forman fácilmente complejos de coordinación (← *pág. 384*) y también se hidratan en solución acuosa. Uno de los pares solitarios en el átomo de oxígeno de cada una de varias moléculas de agua forma un enlace covalente coordinado con un ion metálico cuando el ion se hidrata; el ion es un ácido de Lewis, y el agua es una base de Lewis.

El ion hidróxido (OH^-) es una excelente base de Lewis, por lo que se une fácilmente con cationes metálicos para dar hidróxidos metálicos. Una característica importante de la química de muchos hidróxidos metálicos es que son **anfotéricos,** lo que significa que pueden reaccionar como base y también como ácido. El hidróxido de aluminio anfotérico, por ejemplo, se comporta como ácido de Lewis cuando se disuelve en una solución básica para formar un ion complejo que contiene un ion OH^- adicional

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \rightleftharpoons [Al(OH)_4]^-(ac)$$

Esta reacción se muestra en la figura 17.8. El mismo compuesto se comporta como una base de Brønsted cuando reacciona con un ácido de Brønsted (Tabla 17.9).

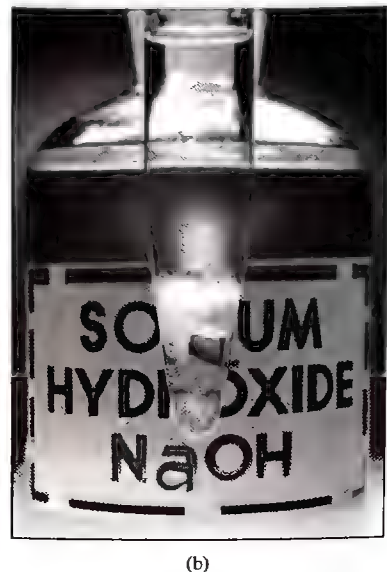
$$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(ac) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$$

Los iones metálicos también forman muchos iones complejos con la base de Lewis amoniaco, $:NH_3$. Por ejemplo, el ion plata forma fácilmente un complejo incoloro, soluble en agua, en amoniaco líquido o en amoniaco acuoso. De hecho, este

TABLA 17.9 Algunos hidróxidos metálicos anfotéricos

Hidróxido	Reacción como base	Reacción como ácido
$Al(OH)_3$	$Al(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$	$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow [Al(OH)_4]^-(ac)$
$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2(s) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$	$Zn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(ac)$
$Sn(OH)_4$	$Sn(OH)_4(s) + 4\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 8\ H_2O(\ell)$	$Sn(OH)_4(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow [Sn(OH)_6]^{2-}(ac)$
$Cr(OH)_3$	$Cr(OH)_3(s) + 3\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$	$Cr(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow [Cr(OH)_4]^-(ac)$

(a)



(b)

(c)

Figura 17.8 Naturaleza anfotérica del $Al(OH)_3$. (a) La adición de amoniaco acuoso a una solución de Al^{3+} forma un precipitado de $Al(OH)_3$. (b) La adición de una base fuerte (NaOH) al $Al(OH)_3$ disuelve el precipitado. Aquí el hidróxido de aluminio actúa como ácido de Lewis hacia la base de Lewis OH^- y forma una sal soluble del ion complejo $Al(OH)_4^-$. (c) Si partimos otra vez de $Al(OH)_3$ recién precipitado y le agregamos un ácido fuerte (HCl), también se disuelve. En este caso el $Al(OH)_3$ actúa como base de Brønsted y forma una sal de aluminio soluble y agua. *(C.D. Winters)*

complejo es tan estable que el compuesto casi insoluble en agua AgCl puede disolverse en amoniaco acuoso:

$$AgCl(s) + 2\ {:}NH_3(ag){:}\ NH_3(ac) \longrightarrow [H_3N{:}Ag{:}NH_3]^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Moléculas neutras como ácidos de Lewis

Las ideas de Lewis acerca de los ácidos y las bases explican muy bien el hecho de que los óxidos de no metales se comportan como ácidos. Dos ejemplos importantes son el dióxido de carbono y el dióxido de azufre, cuyas estructuras de Lewis son

$$:\ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}: \qquad :\ddot{O}{=}\ddot{S}{-}\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}{-}\ddot{S}{=}\ddot{O}:$$

dióxido de carbono — dióxido de azufre

En cada caso hay un doble enlace; un par "extra" de electrones está siendo compartido entre un átomo de oxígeno y el átomo central. Puesto que el oxígeno es muy electronegativo, los electrones de estos enlaces se alejan del átomo central, el cual adquiere una pequeña carga positiva. Esto convierte al átomo central en un sitio propenso a atraer un par de electrones. Una base de Lewis como OH^- se puede unir al átomo de carbono del CO_2 para dar el ion bicarbonato, HCO_3^-. Esto desplaza un par de electrones de doble enlace de regreso a un átomo de oxígeno.

$$:\ddot{O}=C=\ddot{O}: + :\ddot{O}-H^- \longrightarrow :\ddot{O}=C(-\ddot{O}-H)(-\ddot{O}:^-)$$

ion bicarbonato

Como se observa en la figura 17.9, el dióxido de carbono del aire puede reaccionar para formar carbonato de sodio alrededor de la boca de un frasco con hidróxido de sodio. El SO_2 puede reaccionar de forma análoga con el ion hidróxido.

Figura 17.9 El dióxido de carbono del aire reacciona con una base como el NaOH qne escurre por la boca del frasco y forma Na_2CO_3. Si no se limpia en forma rutinaria la boca de un frasco, el carbonato de sodio que se forma puede pegar el tapón al cuello y dificultar mucho abrir el frasco. *(C.D. Winters)*

Ejercicio 17.38 Ácidos y bases de Lewis

Indique si cada uno de los siguientes compuestos o iones es un ácido o una base de Lewis. El dibujar la estructura de Lewis de una molécula o ion a menudo ayuda a predecir su comportamiento.

(a) PH_3 (b) BCl_3 (c) H_2S (d) NO_2 (e) Ni^{2+} (f) CO

PROBLEMAS SINÓPTICO

El ácido láctico es un ácido monoprótico débil con un punto de fusión de 53 °C. Existe en dos formas enantiomórficas (*pág. 430*) que tienen valores de pKa ligeramente distintos. La forma L tiene un pK_a de 3.79, y la forma D, de 3.83. La forma D se encuentra en la melaza, la cerveza, los vinos y la leche agria. La forma L se produce en las células musculares durante el metabolismo anaeróbico en el que moléculas de glucosa se descomponen en ácido láctico y moléculas de trifosfato de adenosina (ATP). Si el ácido láctico se acumula con demasiada rapidez en el tejido muscular, produce dolores severos.

(a) ¿Qué forma del ácido láctico (D o L) es el ácido más fuerte?

(b) ¿Qué valor de pK_a se medirá en una mezcla 50:50 de las dos formas de ácido láctico?

(c) Se prepara una solución de D-ácido láctico. Use HL como fórmula general para el ácido láctico y escriba la ecuación para la ionización del ácido láctico en agua.

(d) Si se prepararan soluciones 0.1 M de estos dos ácidos (D y L), ¿qué pH tendría cada solución?

(e) Antes de que la primera molécula de ácido láctico se disuelva en el agua, ¿qué reacción determina el pH?

(f) Calcule el pH de una solución que se preparó disolviendo 4.46 g de D-ácido láctico en 500 mL de agua.

(g) ¿Cuántos mL de una solución 0.115 M de NaOH se requieren para neutralizar 4.46 g de ácido láctico puro?

(h) ¿Qué pH tendría la solución después de la neutralización si el ácido láctico fuera la forma D? ¿La forma L? ¿Una mezcla 50:50 de las dos formas?

(i) Describa cómo prepararía 250 mL de una solución amortiguadora con un pH de 4.5 utilizando D-ácido láctico puro y D-lactato de potasio puro.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- describir el papel del agua en la química ácido-base acuosa (Sección 17.1).
- identificar la base conjugada de un ácido y el ácido conjugado de una base (Sección 17.2).

- escribir los pasos de ionización de los ácidos y bases polipróticos (Secciones 17.1 y 17.3).
- describir la elaboración del ácido sulfúrico y el ácido fosfórico a partir de minerales que contienen azufre y fósforo (Sección 17.3).
- usar la autoionización del agua y mostrar cómo ocurre este equilibrio en soluciones acuosas de ácidos y bases (Sección 17.4).
- calcular el pH (o pOH) dada $[H_3O^+]$, o $[H_3O^+]$ dado el pH (o pOH) (Sección 17.5).
- estimar la concentración de ácidos y bases a partir de los valores de K_a y K_b (Sección 17.6).
- calcular el pH a partir de los valores de K_a o K_b y la concentración de la solución (Sección 17.7).
- describir la hidrólisis de las sales en solución acuosa (Sección 17.8).
- explicar cómo los amortiguadores mantienen el pH, cómo calcular su pH, cómo prepararlos y cómo determinar su capacidad amortiguadora (Sección 17.9).
- explicar cómo se forma la lluvia ácida y qué efectos tiene sobre el entorno (Sección 17.10).
- aplicar los principios ácido-base a la química de los antiácidos, de la cocina y de los compuestos de limpieza (Sección 17.11).
- reconocer los ácidos y bases de Lewis y cómo reaccionan (Sección 17.12).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

ácido de Lewis *(17.12)*
ácidos monopróticos *(17.3)*
ácidos polipróticos *(17.3)*
aminas *(17.2)*
amortiguador *(17.9)*
anfiprótico *(17.1)*
anfotérico *(17.12)*
autoionización *(17.4)*
base de Lewis *(17.12)*
bases monopróticas *(17.3)*
bases polipróticas *(17.3)*
constante de ionización de un ácido *(17.6)*
constante de ionización de una base *(17.6)*
constante de ionización del agua *(17.4)*
hidrólisis *(17.8)*
lluvia ácida *(17.10)*
neutro *(17.4)*
oxiácidos *(17.1)*
par ácido-base conjugado *(17.2)*
pH *(17.5)*
solución amortiguadora *(17.9)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-17.A. ¿Es posible que una solución acuosa tenga un pH de 0 o menos? Explique su respuesta matemática y prácticamente, con base en lo que sabe acerca de la solubilidad de los ácidos.

PC-17.B. ¿Qué pH tiene el agua a 200 °C? Agua líquida así de caliente tiene que estar a una presión superior a 1.0 atm y se le puede encontrar en un reactor de agua a presión de una planta nucleoeléctrica.

PC-17.C. Deduzca un conjunto de reglas para predecir el pH de soluciones de ácidos fuertes o débiles y bases fuertes o débiles *sin usar una calculadora*. Sus predicciones deben tener una exactitud de ±1 unidad de pH. Suponga que conoce la concentración del ácido o base y que para los ácidos y bases débiles puede consultar los valores de pK_a o K_a. ¿Qué reglas funcionarían para predecir el pH?

PC-17.D. Suponga que en un examen de laboratorio le piden bosquejar un procedimiento para preparar una solución amortiguada de pH 8.0 empleando ácido cianhídrico, HCN. Usted se da cuenta de que un pH de 8.0 es básico, y averigua que la K_a del ácido cianhídrico es 4.0×10^{-10}. ¿Qué contestaría?

Preguntas de repaso

1. Define un ácido de Brønsted y una base de Brønsted.
2. Explique con sus propias palabras qué significa una ionización del 100%.
3. Escriba la ecuación química de la autoionización del agua. Escriba la expresión de la constante de equilibrio para esta reacción. ¿Qué valor tiene la constante de equilibrio a 25 °C? ¿Qué nombre recibe esa constante?
4. Cuando OH^- es la base en un par ácido-base conjugado, el ácido es __________; cuando OH^- es el ácido, la base es __________.

5. Escriba ecuaciones químicas balanceadas que muestren la ionización por pasos del ácido fosfórico, H_3PO_4, como ácido poliprótico.
6. Escriba ecuaciones de ionización para un ácido débil y su base conjugada. Demuestre que la suma de estas dos ecuaciones da la ecuación de autoionización del agua.
7. Designe el ácido y la base del miembro izquierdo de las ecuaciones siguientes, y designe el compañero conjugado de cada uno en el miembro derecho.
(a) $HNO_3(ac) + H_2O(\ell) \rightarrow H_3O^+(ac) + NO_3^-(ac)$
(b) $NH_4^+(ac) + CN^-(ac) \rightarrow NH_3(ac) + HCN(ac)$
8. Al disolver bromuro de amonio en agua se obtiene una solución ácida. Escriba una ecuación balanceada que muestre cómo es que esto sucede.
9. La solución A tiene un pH de 8 y la solución B tiene un pH de 10. ¿Cuál tiene la mayor concentración de ion hidronio? ¿Cuántas veces es mayor su concentración?
10. ¿Cuáles de los siguientes pares formarían un amortiguador?
(a) HCl y CH_3COOH
(b) NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4
(c) H_2CO_3 y $NaHCO_3$
(d) NaOH y NaCl
(e) NaOH y NH_3
11. Describa brevemente cómo una solución amortiguadora puede controlar el pH de una solución cuando se añade un ácido fuerte y cuando se añade una base fuerte. Use NH_3/NH_4Cl como ejemplo de amortiguador y HCl y NaOH como el ácido fuerte y la base fuerte.
12. Contraste las principales ideas de los conceptos ácido-base de Brønsted y de Lewis. Nombre y escriba la fórmula de una sustancia que se comporte como ácido de Lewis pero no como ácido de Brønsted.

El concepto de ácidos y bases de Brønsted

13. Escriba una ecuación para describir la transferencia de protones que ocurre cuando cada uno de los siguientes ácidos se agrega al agua.
(a) HBr (c) HSO_4^-
(b) CF_3COOH (d) HNO_2
14. Escriba una ecuación para describir la transferencia de protones que ocurre cuando cada uno de los siguientes ácidos se agrega al agua.
(a) HCO_3^- (c) CH_3COOH
(b) HCl (d) HCN
15. Escriba una ecuación para describir la transferencia de protones que ocurre cuando cada una de las siguientes bases se agrega al agua.
(a) H^- (c) NO_2^-
(b) HCO_3^- (d) PO_4^{3-}
16. Escriba una ecuación para describir la transferencia de protones que ocurre cuando cada una de las siguientes bases se agrega al agua.
(a) HSO_4^- (c) I^-
(b) CH_3NH_2 (d) $H_2PO_4^-$

17. Con base únicamente en las fórmulas, clasifique cada uno de los siguientes oxiácidos como fuertes o débiles.
(a) H_3PO_4 (e) HNO_3
(b) H_2SO_4 (f) H_2CO_3
(c) HClO (g) HNO_2
(d) $HClO_4$
18. Con base únicamente en las fórmulas, ¿cuál ácido es más fuerte?
(a) H_2CO_3 o H_2SO_4 (d) H_3PO_4 o $HClO_3$
(b) HNO_3 o HNO_2 (e) H_2SO_3 o H_2SO_4
(c) $HClO_4$ o H_2SO_4
19. Escriba la fórmula y el nombre del compañero conjugado de cada ácido o base.
(a) CN^- (d) S^{2-}
(b) SO_4^{2-} (e) HSO_3^-
(c) HS^- (f) HCOOH (ácido fórmico)
20. Escriba la fórmula y el nombre del compañero conjugado de cada ácido o base.
(a) HI (d) H_2CO_3
(b) NO_3^- (e) HSO_4^-
(c) CO_3^{2-} (f) SO_3^{2-}
21. ¿Cuáles son pares ácido-base conjugados?
(a) H_2O y H_3O^+ (d) NH_3 y NH_4^+
(b) H_2O y OH^- (e) O^{2-} y H_2O
(c) NH_2^- y NH_4^+
22. ¿Cuáles son pares ácido-base conjugados?
(a) NH_2^- y NH_4^+ (d) OH^- y O^{2-}
(b) NH_3 y NH_2^- (e) H_3O^+ y OH^-
(c) H_3O^+ y H_2O
23. Identifique el ácido y la base que son reactivos en cada ecuación; identifique la base conjugada y el ácido conjugado en el lado de los productos de cada ecuación.
(a) $HI(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows H_3O^+(ac) + I^-(ac)$
(b) $OH^-(ac) + NH_4^+(ac) \rightleftarrows H_2O(\ell) + NH_3(ac)$
(c) $NH_3(ac) + H_2CO_3(ac) \rightleftarrows NH_4^+(ac) + HCO_3^-(ac)$
(d) $H_2PO_4^-(ac) + HCO_3^-(ac) \rightleftarrows H_2CO_3(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$
24. Identifique el ácido y la base que son reactivos en cada ecuación; identifique la base conjugada y el ácido conjugado en el lado de los productos de cada ecuación.
(a) $HS^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftarrows H_2S(ac) + OH^-(ac)$
(b) $S^{2-}(ac) + NH_4^+(ac) \rightleftarrows NH_3(ac) + HS^-(ac)$
(c) $HCO_3^-(ac) + HSO_4^-(ac) \rightleftarrows H_2CO_3(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
(d) $NH_3(ac) + NH_2^-(ac) \rightleftarrows NH_2^-(ac) + NH_3(ac)$
25. Escriba ecuaciones por pasos para la protonación o desprotonación de cada uno de estos ácidos y bases polipróticos.
(a) H_2SO_3
(b) S^{2-}
(c) $NH_3CH_2COOH^+$ (ion glicinio, un ácido diprótico)
26. Escriba ecuaciones por pasos para la protonación o desprotonación de cada uno de estos ácidos y bases polipróticos.
(a) CO_3^{2-}
(b) H_3AsO_4
(c) $NH_2CH_2COO^-$ (ion glicinato, una base diprótica)

Cálculos de pH

27. Una bebida no alcohólica tiene un pH de 3.30. ¿Qué concentración de ion hidronio tiene? ¿Es ácida o básica la bebida?

28. La leche de magnesia, $Mg(OH)_2$, tiene un pH de 10.5. ¿Qué concentración de ion hidronio tiene la solución? ¿Esta solución es ácida o básica?

29. ¿Qué pH tiene una solución 0.0013 M de HNO_3? ¿Qué pOH tiene esta solución?

30. ¿Qué pH tiene una solución 0.025 M de NaOH? ¿Qué pOH tiene esta solución?

31. El pH de una solución de $Ba(OH)_2$ es de 10.66 a 25 °C. ¿Qué concentración de ion hidróxido tiene esta solución? Si el volumen de la solución es de 250 mL, ¿cuántos gramos de $Ba(OH)_2$ se usaron para preparar la solución?

32. 1000 mL de una solución de ácido clorhídrico tienen un pH de 1.3. ¿Cuántos gramos de HCl están disueltos en la solución?

33. Haga las siguientes interconversiones. En cada caso indique si la solución es ácida o básica.

pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)
(a) 1.00	______	______
(b) 10.5	______	______
(c) ______	1.8×10^{-4}	______
(d) ______	5.6×10^{-10}	______
(e) ______	______	2.3×10^{-5}

34. Haga las siguientes interconversiones. En cada caso indique si la solución es ácida o básica.

pH	$[H_3O^+]$ (M)	$[OH^-]$ (M)
(a) ______	6.1×10^{-7}	______
(b) ______	______	2.2×10^{-9}
(c) 4.67	______	______
(d) ______	2.5×10^{-2}	______
(e) 9.12	______	______

35. En la figura 17.2 se muestra el pH de algunas soluciones comunes. ¿Cuántas veces más ácidas o básicas las siguientes soluciones en comparación con una solución neutra?
(a) Leche (c) Sangre
(b) Agua de mar (d) Ácido de batería

36. En la figura 17.2 se muestra el pH de algunas soluciones comunes. ¿Cuántas veces más ácidas o básicas las siguientes soluciones en comparación con una solución neutra?
(a) Café negro (c) Bicarbonato para hornear
(b) Amoniaco casero (d) Vinagre

Fuerza de ácidos y bases

37. Escriba ecuaciones de ionización y expresiones de constante de ionización para los siguientes ácidos y bases.
(a) CH_3COOH (d) PO_4^{3-}
(b) HCN (e) NH_4^+
(c) SO_3^{2-} (f) H_2SO_4

38. Escriba ecuaciones de ionización y expresiones de constante de ionización para los siguientes ácidos y bases.
(a) F^- (d) H_3PO_4
(b) NH_3 (e) CH_3COO^-
(c) H_2CO_3 (f) S^{2-}

39. ¿Cuál solución es más ácida?
(a) H_2CO_3 0.10 M o NH_4Cl 0.10 M
(b) HF 0.10 M o $KHSO_4$ 0.10 M
(c) $NaHCO_3$ 0.1 M o Na_2HPO_4 0.1 M
(d) H_2S 0.1 M o HCN 0.1 M

40. ¿Cuál solución es más básica?
(a) NH_3 0.10 M o NaF 0.10 M
(b) K_2S 0.10 M o K_3PO_4 0.10 M
(c) $NaNO_3$ 0.10 M o CH_3COONa 0.10 M
(d) NH_3 0.10 M o KCN 0.10 M

41. Sin realizar cálculos, asigne a cada una de las siguientes soluciones acuosas 0.10 M alguno de estos intervalos de pH: pH < 2; pH entre 2 y 6; pH entre 6 y 8; pH entre 8 y 12; pH > 12
(a) HNO_2 (e) BaO
(b) NH_4Cl (f) $KHSO_4$
(c) NaF (g) $NaHCO_3$
(d) $Mg(CH_3COO)_2$ (h) $BaCl_2$

42. Calcule el pH de cada solución de la pregunta 41 para verificar su predicción.

43. Una solución 0.015 M de ácido ciánico tiene un pH de 2.67. ¿Cuánto vale la constante de ionización, K_a, del ácido?

44. ¿Cuánto vale la K_a del ácido butírico si una solución 0.025 M tiene un pH de 3.21?

45. Determine las concentraciones en equilibrio de H_3O^+, ion acetato y ácido acético en una solución acuosa 0.20 M de ácido acético (CH_3COOH).

46. La constante de ionización de un ácido muy débil HA es 4.0×10^{-9}. Calcule las concentraciones de equilibrio de H_3O^+, A^- y HA en una solución 0.040 M del ácido.

47. La base débil metilamina, CH_3NH_2, tiene $K_b = 5.0 \times 10^{-4}$, y reacciona con agua según la ecuación

$$CH_3NH_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+(ac) + OH^-(ac)$$

¿Qué pH tiene una solución 0.23 M de metilamina?

48. Calcule el pH de una solución acuosa 0.12 M de la base anilina, $C_6H_5NH_2$ ($K_b = 4.2 \times 10^{-10}$).

49. A estas alturas quizá desee tomarse una aspirina. La aspirina es un ácido débil con $K_a = 3.27 \times 10^{-4}$ para la reacción

$$HC_9H_7O_4(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons C_9H_7O_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

Dos tabletas de aspirina, cada una de las cuales contiene 0.325 g de aspirina (junto con un aglomerante no reactivo para dar consistencia a la tableta) se disuelven en 200.0 mL de agua. ¿Qué pH tiene esta solución?

50. El ácido láctico, $C_3H_6O_3$, está presente en la leche agria como resultado del metabolismo de ciertas bacterias. ¿Qué pH tiene una solución de 56 mg de ácido láctico en 250 mL de agua? La K_a del ácido láctico es 1.4×10^{-4}.

Reacciones ácido-base

51. Complete cada una de estas reacciones llenando los huecos. Prediga si cada reacción favorece a los productos o a los reactivos, y explique su razonamiento.
(a) ________ (ac) + Br^-(ac) $\rightleftarrows$ NH_3(ac) + HBr(ac)
(b) CH_3COOH(ac) + CN^-(ac) $\rightleftarrows$ ________ (ac) + HCN(ac)
(c) ________(ac) + $H_2O(\ell)$ $\rightleftarrows$ NH_3(ac) + OH^-(ac)

52. Complete cada una de estas reacciones llenando los huecos. Prediga si cada reacción favorece a los productos o a los reactivos, y explique su razonamiento.
(a) ________(ac) + HSO_4^-(ac) $\rightleftarrows$ HCN(ac) + SO_4^{2-}(ac)
(b) H_2S(ac) + $H_2O(\ell)$ $\rightleftarrows$ H_3O^+(ac) + ________(ac)
(c) H^-(ac) + $H_2O(\ell)$ $\rightleftarrows$ OH^-(ac) + ________(ac)

53. Prediga cuáles de las siguientes reacciones ácido-base favorecen a los productos y cuáles favorecen a los reactivos. En cada caso escriba una ecuación balanceada para cualquier reacción que puede ocurrir, incluso si favorece a los reactivos. Consulte la tabla 17.3 si es necesario.
(a) $H_2O(\ell)$ + HNO_3(ac)
(b) H_3PO_4(ac) + $H_2O(\ell)$
(c) CN^-(ac) + HCl(ac)
(d) NH_4^+(ac) + F^-(ac)

54. Prediga cuáles de las siguientes reacciones ácido-base favorecen a los productos y cuáles favorecen a los reactivos. En cada caso escriba una ecuación balanceada para cualquier reacción que puede ocurrir, incluso si favorece a los reactivos. Consulte la tabla 17.3 si es necesario.
(a) NH_4^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)
(b) CH_3COOH(ac) + OH^-(ac)
(c) HSO_4^-(ac) + $H_2PO_4^-$(ac)
(d) CH_3COOH(ac) + F^-(ac)

55. Para cada sal, prediga si una solución acuosa tendrá un pH menor que, igual a, o mayor que 7.
(a) $NaHSO_4$
(b) NH_4Br
(c) $KClO_4$
(d) NaH_2PO_4
(e) NH_4NO_3
(f) $SrCl_2$

56. Para cada sal, prediga si una solución acuosa tendrá un pH menor que, igual a, o mayor que 7.
(a) $AlCl_3$
(b) Na_2S
(c) $NaNO_3$
(d) Na_2HPO_4
(e) $(NH_4)_2S$
(f) KCH_3COO

57. Explique por qué el $BaCO_3$ es soluble en HCl acuoso, pero el $BaSO_4$, que se usa para que el intestino sea visible en una radiografía, sigue siendo lo bastante insoluble en el HCl del estómago como para que los iones bario muy tóxicos no pasen al torrente sanguíneo.

58. ¿Para cuáles de las siguientes sustancias la solubilidad sería mayor a pH = 2 que a pH = 7?
(a) $Cu(OH)_2$
(b) $CuSO_4$
(c) $CuCO_3$
(d) CuS
(e) $Cu_3(PO_4)_2$

Soluciones amortiguadoras

59. Muchos procesos naturales pueden estudiarse en el laboratorio, pero sólo en un entorno con pH controlado. ¿Cuál de las siguientes combinaciones es la mejor opción para amortiguar el pH a aproximadamente 7?
(a) H_3PO_4/NaH_2PO_4
(b) NaH_2PO_4/Na_2HPO_4
(c) Na_2HPO_4/Na_3PO_4

60. ¿Cuál de las siguientes combinaciones es la mejor opción para amortiguar el pH a aproximadamente 9?
(a) $CH_3COOH/NaCH_3COO$
(b) HCl/NaCl
(c) NH_3/NH_4Cl

61. Sin efectuar cálculos, determine el pH de un amortiguador hecho con cantidades molares iguales de los siguientes pares ácido-base.
(a) Ácido nitroso y nitrito de sodio
(b) Amoniaco y cloruro de amonio
(c) Ácido fórmico y formiato de potasio

62. Sin efectuar cálculos, determine el pH de un amortiguador hecho con cantidades molares iguales de los siguientes pares ácido-base.
(a) Ácido fosfórico y dihidrógeno fosfato de sodio
(b) Hidrógeno fosfato de sodio y dihidrógeno fosfato de sodio
(c) Fosfato de sodio e hidrógeno fosfato de sodio.

63. Seleccione de la tabla 17.3 un par conjugado ácido-base adecuado para preparar una solución amortiguadora cuya concentración de iones hidronio sea
(a) 4.5×10^{-3} M
(b) 5.2×10^{-8} M
(c) 8.3×10^{-6} M
(d) 9.7×10^{-11} M

64. Seleccione de la tabla 17.3 un par conjugado ácido-base adecuado para preparar una solución amortiguadora cuyo pH sea igual a
(a) 3.45
(b) 5.48
(c) 8.32
(d) 10.15

65. Para amortiguar una solución a un pH de 4.7, ¿qué masa de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, deberá añadir a 500 mL de una solución 0.150 M de ácido acético, CH_3COOH?

66. ¿Cuántos gramos de cloruro de amonio, NH_4Cl, se deben adicionar a 500. mL de una solución 0.10 M de NH_3 para tener un pH de 9.00?

67. Podemos preparar una solución amortiguadora con ácido benzoico (C_6H_5COOH) y benzoato de sodio (NaC_6H_5COO). ¿Cuántos gramos del ácido tenemos que mezclar con 14.4 g de la sal de sodio para preparar un litro de una solución con un pH de 3.88?

68. Si preparamos una solución amortiguadora con 5.15 g de NH_4NO_3 y 0.10 L de NH_3 0.15 M, ¿qué pH tendrá la solución?

69. Se disuelven 0.425 g de NaOH en 2.00 L de una solución que originalmente tenía $[H_2PO^-] = [HPO_4^{2-}] = 0.132$ M. Calcule el pH final.

70. Se prepara una solución amortiguadora añadiendo 0.125 mol de cloruro de amonio a 500. mL de amoniaco acuoso 0.500 M. ¿Qué pH tiene el amortiguador? Si se burbujean 0.0100 mol de HCl gaseoso en 500 mL del amortiguador, ¿qué pH tendrá después la solución?

Química ácido-base práctica

71. El polvo para hornear de doble acción contiene dos sales, hidrógeno carbonato de sodio y dihidrógeno fosfato de potasio, cuyos aniones reaccionan en agua para formar CO_2 gaseoso.

Escriba una ecuación química balanceada para la reacción. ¿Cuál anión es el ácido y cuál es la base?

72. El jabón común se elabora haciendo reaccionar carbonato de sodio con ácido esteárico ($CH_3(CH_2)_{16}COOH$). Escriba una ecuación balanceada para la reacción.

73. Si 1 g de cada antiácido de la tabla 17.7 reacciona con volúmenes iguales de ácido estomacal, ¿cuál neutralizará más ácido?

74. Si 1 g de vinagre, 1 g de jugo de limón y 1 g de ácido láctico reaccionan con masas iguales de bicarbonato de sodio, ¿cuál producirá más CO_2?

75. ¿Por qué los productos de limpieza que contienen hidróxido de sodio se sienten resbalosos cuando entran en contacto con la piel?

76. ¿Por qué no es recomendable usar detergente para lavavajillas en lugar de detergente para lavar automóviles?

Ácidos y bases de Lewis

77. ¿Cuáles de los siguientes son ácidos de Lewis? ¿Y bases de Lewis?
(a) NH_3 (d) Al^{3+}
(b) $BeCl_2$ (e) H_2O
(c) BCl_3 (f) SCN^-

78. ¿Cuáles de los siguientes son ácidos de Lewis? ¿Y bases de Lewis?
(a) O^{2-} (d) Cr^{3+}
(b) CO_2 (e) SO_3
(c) H^- (f) CH_3NH_2

79. Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada reacción..
(a) $H_2O(\ell) + SO_2(ac) \rightarrow H_2SO_3(ac)$
(b) $H_3BO_3(ac) + OH^-(ac) \rightarrow B(OH)_4^-(ac)$
(c) $Cu^{2+}(ac) + 4\ NH_3(ac) \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}(ac)$
(d) $2\ Cl^-(ac) + SnCl_2(ac) \rightarrow SnCl_4^{2-}(ac)$

80. Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada reacción.
(a) $I_2(s) + I^-(ac) \rightarrow I_3^-(ac)$
(b) $SO_2(g) + BF_3(g) \rightarrow O_2SBF_3(s)$
(c) $Au^+(ac) + 2\ CN^-(ac) \rightarrow [Au(CN)_2]^-(ac)$
(d) $CO_2(g) + H_2O(\ell) \rightarrow H_2CO_3(ac)$

81. La trimetilamina $(CH_3)_3N$:, interactúa activamente con el diborano, B_2H_6. El diborano se disocia para dar dos fragmentos BH_3, cada uno de los cuales puede reaccionar con la trimetilamina para formar un complejo, $(CH_3)_3N{:}BH_3$. Escriba una ecuación para esta reacción e interprétela en términos de la teoría de ácidos y bases de Lewis.

82. Dibuje una estructura de Lewis para el ICl_3. Prediga la forma de esta molécula. ¿Funciona como ácido o base de Lewis cuando reacciona con ion cloruro para formar ICl_4^-? ¿Qué estructura tiene este ion?

Preguntas generales

83. Clasifique cada uno de los siguientes como ácido fuerte, ácido débil, base fuerte, base débil, sustancia anfiprótica o ni ácido ni base.
(a) HCl (d) CH_3COO^-
(b) NH_4^+ (e) CH_4
(c) H_2O (f) CO_3^{2-}

84. Clasifique cada uno de los siguientes compuestos o iones como ácido fuerte, ácido débil, base fuerte, base débil, sustancia anfiprótica o ni ácido ni base.
(a) CH_3COOH (d) NH_3
(b) Na_2O (e) $Ba(OH)_2$
(c) H_2SO_4 (f) $H_2PO_4^-$

85. Varios ácidos y sus respectivas constantes de equilibrio son:

$$HF(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac) \quad K_a = 7.2 \times 10^{-4}$$

$$HS^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + S^{2-}(ac) \quad K_a = 8 \times 10^{-18}$$

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \quad K_a = 1.8 \times 10^{-5}$$

(a) ¿Cuál es el ácido más fuerte? ¿Cuál es el más débil?
(b) ¿Cuál ácido tiene la base conjugada más débil?
(c) ¿Cuál ácido tiene la base conjugada más fuerte?

86. Diga si cantidades molares iguales de las siguientes sustancias tendrían un pH menor que, igual a o mayor que 7.
(a) Reaccionan una una base débil y un ácido fuerte.
(b) Reaccionan una base fuerte y un ácido fuerte.
(c) Reaccionan una base fuerte y un ácido débil.

87. El ácido sulfuroso, H_2SO_3, es un ácido diprótico débil ($K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2}$, $K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$). ¿Qué pH tiene una solución 0.45 M de H_2SO_3? (Suponga que sólo la primera ionización es importante para determinar el pH.)

88. El ácido ascórbico (vitamina C, $C_6H_8O_6$) es un ácido diprótico ($K_{a1} = 7.9 \times 10^{-5}$, $K_{a2} = 1.6 \times 10^{-12}$). ¿Qué pH tiene una solución que contiene 5.0 mg del ácido por mL de agua? (Suponga que sólo la primera ionización es importante para determinar el pH.)

89. ¿El pH de la solución aumenta, disminuye o no cambia cuando (a) se agrega cloruro de amonio sólido a 100 mL de NH_3 0.10 M?
(b) se agrega acetato de sodio sólido a 50.0 mL de ácido acético 0.015 M?
(c) se agrega NaCl sólido a 25.0 mL de NaOH 0.10 M?

90. ¿El pH de la solución aumenta, disminuye o no cambia cuando
(a) se agrega oxalato de sodio sólido, $Na_2C_2O_4$, a 50.0 mL de ácido oxálico 0.015 M?
(b) se agrega cloruro de amonio sólido a 100 mL de HCl 0.016 M?
(c) se agregan 20.0 g de NaCl a 1.0 L de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, 0.012 M?

91. ¿Qué pH tiene una solución 0.15 M de ácido acético? Si agrega 83 g de acetato de sodio a 1.50 L de dicha solución, ¿qué pH tendrá entonces la solución?

92. Calcule el pH de una solución 0.050 M de HF. ¿Qué pH tendrá la solución si agrega 1.58 g de NaF a 250 mL de HF 0.050 M?

93. Se preparó una solución amortiguadora añadiendo 4.95 g de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, a 250. mL de ácido acético, CH_3COOH, 0.150 M. ¿Qué iones y moléculas están presentes en la solución? Ordénelos de mayor a menor concentración. ¿Qué pH tiene el amortiguador? ¿Qué pH tendrán 100 mL de la solución amortiguadora si les agrega 80 mg de

NaOH? (Suponga que el cambio de volumen es insignificante.) Escriba una ecuación iónica neta para la reacción que ocurre al cambiar el pH.

Aplicación de conceptos

94. ¿Qué pH tiene el agua pura a 10 °C, 25 °C y 50 °C? Clasifique el agua a cada temperatura como ácida, neutral o básica.

95. Cuando una solución 0.1 M de amoniaco en agua se prueba con un aparato de conductividad (*pág. 102, Fig. 3.7*) la bombilla produce una luz tenue. Cuando se prueba una solución 0.1 M de ácido clorhídrico, la bombilla brilla intensamente. A medida que se agrega agua a cada una de las soluciones, ¿esperaría usted que la bombilla brille más intensamente, deje de brillar o no cambie? Explique su razonamiento.

96. Si evaporara el agua de una solución de hidróxido de sodio terminaría con hidróxido de sodio. En cambio, si evapora el agua de una solución de hidróxido de amonio no termina con hidróxido de amonio sólido. Explique por qué. ¿Qué quedará después de evaporarse el agua?

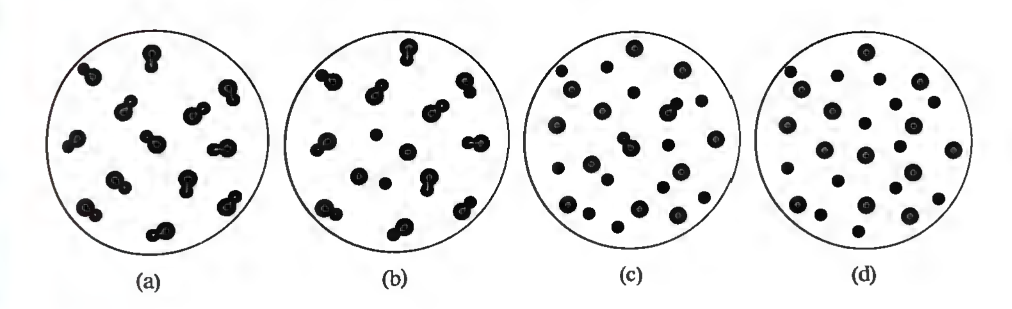
97. Para cada solución acuosa, prediga qué iones y moléculas estarán presentes. Sin hacer cálculos, ordene los iones y moléculas de mayor a menor concentración.

(a) HCl (d) NaClO
(b) $NaClO_4$ (e) NH_4Cl
(c) HNO_2 (f) NaOH

98. Los diagramas que siguen son representaciones en la nanoescala de diferentes ácidos.

(a) ¿Cuál diagrama representa mejor el ácido clorhídrico? (Los círculos oscuros son iones H^+, y los claros, iones Cl^-.)

(b) ¿Cuál diagrama representa mejor el ácido acético? (Los círculos oscuros son iones H^+, y los claros, iones CH_3COO^-.)



99. Cuando se pidió a un estudiante identificar los pares ácido-base conjugados en la reacción

$$HCO_3^-(ac) + HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) + SO_4^-(ac)$$

el estudiante escribió incorrectamente:

HCO_3^- es una base y HSO_4^- es su ácido conjugado.
H_2CO_3 es un ácido y SO_4^- es su base conjugada.

Escriba una breve explicación de por qué la respuesta es incorrecta.

100. Cuando se le pidió preparar un amortiguador de carbonato con pH = 10, un técnico de laboratorio escribió la siguiente ecuación para determinar la proporción de ácido débil y base conjugada que se necesita.

$$10 = 10.25 + \log\frac{[HCO_3^-]}{[H_2CO_3]}$$

¿Qué error hay aquí? Si el técnico preparara una solución con iguales concentraciones molares de HCO_3^- y H_2CO_3, ¿qué pH tendría el amortiguador resultante?

101. Cuando aguantamos la respiración, en nuestro organismo queda atrapado CO_2 gaseoso. ¿Esto eleva o abate el pH de la sangre? ¿Produce acidosis o alcalosis?

102. En un programa sobre medicina transmitido recientemente por televisión, una persona sufrió un paro cardiaco y dejó de respirar. Un doctor le inyectó rápidamente hidrógeno carbonato de sodio en el corazón. Esto indicaría que el paro cardiaco produce (acidosis o alcalosis) y el hidrógeno carbonato de sodio ayuda a (elevar o abatir) el pH. Explique sus decisiones claramente.

CAPÍTULO

18 Electroquímica y sus aplicaciones

El coche de juguete de este niño, es muy diferente de los nuevos vehículos eléctricos que se venden en California y en otros sitios, como una posible solución a los problemas de contaminación atmosférica, empero los principios de funcionamiento son los mismos. Las baterías alimentan motores eléctricos que impulsan al vehículo. Las baterías son dispositivos que almacenan energía electroquímica. En la química de las baterías intervienen reacciones redox que favorecen a los productos. Lograr que estas reacciones realicen un trabajo útil es la meta de muchos químicos. • ¿Qué procesos químicos ocurren dentro de una batería y cómo generan electricidad? ¿En qué se parece esta química a los otros tipos de reacciones que hemos estudiado, y en qué difiere? El problema sinóptico al final del capítulo hará preguntas como éstas. Después de estudiar este capítulo, el lector deberá ser capaz de contestarlas. *(George Semple)*

En la sección 4.7 estudiamos una clase importante de reacciones químicas llamadas reacciones de oxidación-reducción (redox). Muchas de estas reacciones ocurren por transferencia de electrones a otro átomo, molécula o ion. La electroquímica es el estudio de la relación entre el flujo de electrones y las reacciones químicas, y se ocupa de reacciones redox. Las aplicaciones de la electroquímica son numerosas e importantes. En las celdas electroquímicas (comúnmente llamadas baterías), electrones de una reacción de oxidación-reducción que favorece a los productos se transfieren a través de un circuito externo para alimentar energía a objetos útiles como radios, calculadoras, linternas, computadoras portátiles, marcapasos, aparatos para la sordera, carros de golf y hasta un auto deportivo aerodinámico que avanza silenciosamente por la carretera. El voltaje neto de una celda electroquímica depende de la fuerza de los reactivos que llamamos agentes oxidantes y reductores. El conocimiento de la fuerza de los agentes oxidantes y reductores es útil en el diseño de mejores baterías. Las reacciones electroquímicas que favorecen a los productos también causan problemas. La corrosión de los metales, por ejemplo, favorece a los productos, y controlar la corrosión es muy costoso.

En contraste, la electrólisis y el electrochapeado son aplicaciones de reacciones redox que favorecen a los reactivos. En una celda electrolítica, la corriente eléctrica de una fuente de energía externa obliga a un proceso que favorece a los reactivos a formar productos. La electrólisis es importante en la fabricación de muchos productos, incluido el cloro para desinfectar suministros de agua y fabricar plásticos. La electroquímica y sus aplicaciones son el tema de este capítulo.

18.1 REACCIONES REDOX

Las reacciones redox constituyen una clase numerosa de reacciones químicas en las que los reactivos pueden ser átomos, iones o moléculas (⇐ *pág. 158*). ¿Cómo sabemos cuándo una reacción implica oxidación-reducción? Una forma de hacerlo es identificar la presencia de agentes oxidantes o reductores fuertes como reactivos (⇐ *pág. 162; Tabla 4.3*). Otra es encontrar un cambio en el número de oxidación (⇐ *pág. 163*). Esto hace ver la necesidad de examinar el número de oxidación de cada elemento que aparece, tanto en el lado de los reactivos como en el de los productos de la ecuación. También, la presencia de un elemento no combinado como reactivo o producto siempre indica una reacción redox porque la producción de un elemento libre o su conversión en un compuesto siempre da como resultado una pérdida o una ganancia total de electrones, acompañada por un cambio en el número de oxidación.

Siempre asignamos un número de oxidación de 0 o un elemento no combinado.

Para repasar las definiciones de oxidación y reducción, considere la combinación de hidrógeno y cloro para formar cloruro de hidrógeno. Los números de oxidación de los elementos se muestran arriba de sus símbolos.

$$\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{Cl_2}(g) \longrightarrow 2\, \overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl}(g)$$

La presencia de elementos como reactivos indica una reacción redox, lo mismo que los cambios en los números de oxidación. El hidrógeno se oxidó, como indica el *incremento* de su número de oxidación (el número de oxidación es más positivo). El cloro, en cambio, se redujo, como indica el *decremento* de su número de oxidación (el número de oxidación es más negativo). Se sabe que el hidrógeno es un buen **agente reductor,** una sustancia capaz de hacer que otras sustancias se reduzcan. También, se sabe que el cloro es un buen **agente oxidante,** una sustancia capaz de hacer que otras sustancias se oxiden. Cabe señalar que la oxidación y la reducción siempre van juntas; un reactivo es el agente oxidante, y el otro, el agente reductor. El agente oxidante se reduce, y el agente reductor se oxida.

Tal vez quiera repasar las definiciones de oxidación y reducción de la sección 4.7 y las reglas para asignar números de oxidación en la sección 4.8.

A diferencia de la combinación de hidrógeno y cloro, en la que se forman enlaces covalentes, muchas reacciones redox implican la ganancia y pérdida total de electrones por reactivos y/o productos. Es este tipo de reacción el que se aprovecha en electroquímica, en la que se requiere un flujo de electrones a través del sistema de reacción y un circuito externo para que la reacción avance.

Recuerde que las soluciones ácidas contienen iones hidronio, $H_3O^+(ac)$ (⇐ **pág. 152**).
En esta reacción el magnesio se oxidó al *perder* electrones, y el hidrógeno se redujo al *ganar* electrones. Los cambios en sus números de oxidación indican esto.

Como ejemplo de reacción redox en la que intervienen iones, considere la reacción de desplazamiento del magnesio (un metal relativamente reactivo, ⇐ ***pág. 167; Tabla 4.5***) con ácido clorhídrico.

$$\overset{0}{Mg}(s) + 2\ \overset{+1\ -1}{HCl}(ac) \longrightarrow \overset{+2\ -1}{MgCl_2}(ac) + \overset{0}{H_2}(g)$$

para la cual la ecuación iónica neta (⇐ ***pág. 150***) es

$$Mg(s) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.1 Identificación de agentes oxidantes y reductores en reacciones redox

Un reactivo presente en muchas baterías comunes es el dióxido de manganeso, MnO_2, que reacciona con hidrógeno gaseoso según la ecuación

$$2\ MnO_2(s) + H_2(g) \longrightarrow Mn_2O_3(s) + H_2O(\ell)$$

¿Es ésta una reacción redox? Si lo es, ¿cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor? ¿Qué se reduce? ¿Qué se oxida? Dé los números de oxidación de todos los átomos cuyo número de oxidación cambia.

Respuesta Sí, es una reacción redox. El hidrógeno elemental se oxida para formar agua, y el Mn del MnO_2 se reduce. El agente oxidante es MnO_2, y el reductor, H_2. Los cambios de número de oxidación son: Mn: +4 a +3; H: 0 a 1.

Explicación Primero, determine el número de oxidación de cada elemento en el lado de los reactivos de la ecuación. Si usamos los estados de oxidación comunes (⇐ ***pág. 164***), el de O normalmente es −2. Puesto que la suma de los estados de oxidación de todos los átomos de una fórmula debe ser igual a la carga de la fórmula, esto implica que el Mn del MnO_2 es +4.

$$\overset{+4\ \ -4}{MnO_2} \quad O: (2 \times -2)$$

Por último, en el lado de los reactivos, el estado de oxidación del hidrógeno es 0, como lo es para todos los elementos no combinados.

En el lado de los productos, el Mn está combinado con oxígeno en Mn_2O_3, donde su estado de oxidación es +3.

$$\overset{+6\ \ -6}{Mn_2O_3} \quad Mn: (2 \times +3) \quad O: (3 \times -2)$$

Asimismo, para H_2O,

$$\overset{+2\ \ -2}{H_2O} \quad H: (2 \times +1)$$

Es evidente que en la reacción los átomos de Mn han *ganado* electrones, con lo que ha bajado su número de oxidación, mientras que los átomos de hidrógeno han *perdido* electrones, y su número de oxidación ha aumentado. El MnO_2 se redujo y el H_2 se oxidó. Esto implica que el MnO_2 es el agente oxidante y el H_2 es el agente reductor. El oxígeno ni se oxida ni se reduce; su número de oxidación sigue siendo -2.

Práctica de resolución de problemas 18.1

Dé el número de oxidación de cada átomo e identifique los agentes oxidantes y reductores en las siguientes ecuaciones químicas balanceadas.

(a) $2\ Fe(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ FeCl_3(s)$
(b) $2\ H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$
(c) $Cu(s) + 2\ NO_3^-(ac) + 4\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\ NO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$
(d) $C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$
(e) $6\ Fe^{2+}(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H_3O^+(ac) \longrightarrow 6\ Fe^{3+}(ac) + 2\ Cr^{3+}(ac) + 21\ H_2O(\ell)$

18.2 USO DE SEMIRREACCIONES PARA ENTENDER LAS REACCIONES REDOX

Aplique ahora lo que sabe acerca de las reacciones redox a la reacción entre el cinc metálico y los iones de cobre(II) que se muestra en la figura 18.1, y para la cual la ecuación iónica neta es

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

Observe cómo la suma de las cargas en el lado izquierdo de la reacción es igual a la suma de las cargas en el lado derecho. Esto es importante; se cumple aun en las medias reacciones. Si no lo hiciera, se tendrían que crear o destruir electrones.

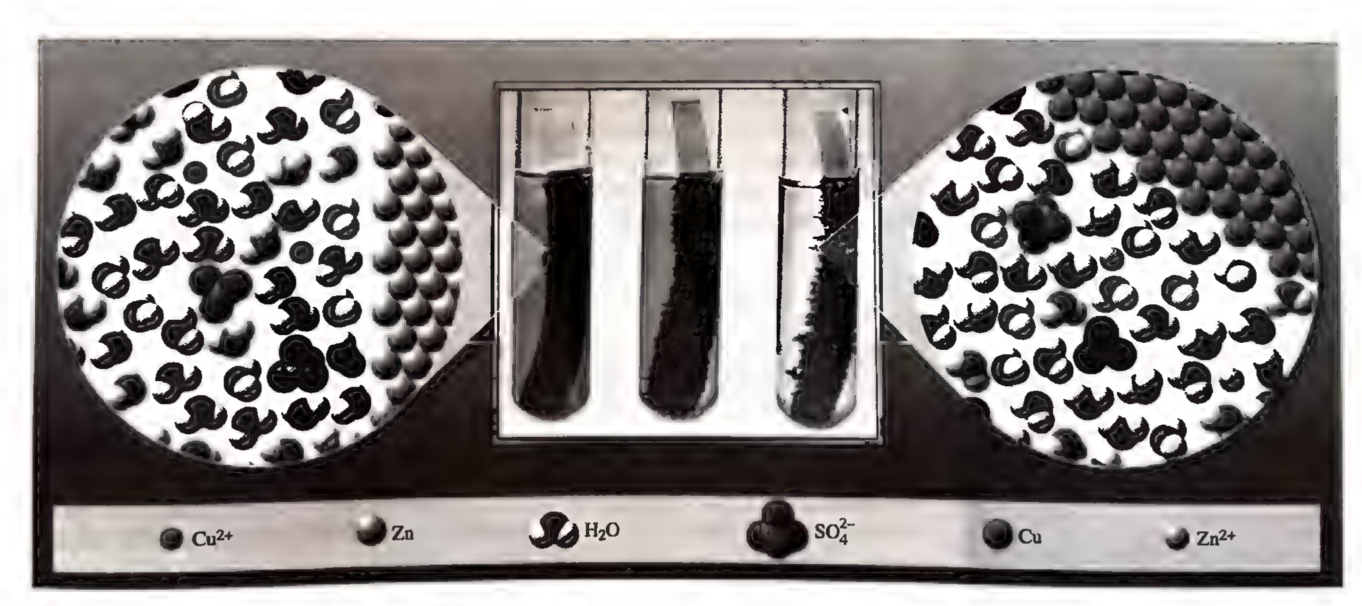


Figura 18.1 Una reacción de oxidación-reducción. Una tira de cinc se colocó en una solución de sulfato de cobre(II) (*izquierda*). El cinc reacciona con los iones de cobre(II) para producir iones cinc(II) en disolución y cobre metálico, el cual se deposita sobre la lámina de cinc.

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

A medida que se acumula cobre metálico en la tira de cinc, el color azul causado por los iones de cobre acuosos se desvanece gradualmente (*centro y derecha*). Los iones cinc en solución acuosa son incoloros. *(C. D. Winters)*

Para ver más claramente cómo se transfieren electrones, podemos pensar que esta reacción global es el resultado de dos **semirreacciones** simultáneas: una para la oxidación del Zn y otra para la reducción de los iones Cu^{2+}. La semirreacción de oxidación

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

muestra que cada átomo del agente reductor, Zn, pierde dos electrones cuando se oxida a ion Zn^{2+}. Estos dos electrones son aceptados por un ion Cu^{2+} en la semirreacción de reducción,

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$$

A medida que los iones Cu^{2+} se convierten en Cu(s) en esta semirreacción, el color azul de la solución se vuelve menos intenso, y se forma cobre metálico en la superficie del cinc.

La reacción neta es la suma de las semirreacciones de oxidación y reducción.

En todas las reacciones redox el número de electrones perdidos es igual al número de electrones ganados.

$$\begin{array}{rl} Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + \cancel{2\,e^-} & \text{(semirreacción de oxidación)} \\ Cu^{2+}(ac) + \cancel{2\,e^-} \longrightarrow Cu(s) & \text{(semirreacción de reducción)} \\ \hline Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s) & \text{(reacción neta)} \end{array}$$

Observe que no aparecen electrones en la ecuación de la reacción neta; el número de electrones donados en la semirreacción de oxidación es exactamente igual al número de electrones ganados en la semirreacción de reducción. Esto siempre debe cumplirse en una reacción neta. De lo contrario, se crearían electrones de la nada o se destruirían, y esto violaría la ley de conservación de la masa.

Considere otro ejemplo, ilustrado en la figura 18.2. [En la Figura 4.22 (← *pág. 169)* se presenta una perspectiva en nanoescala de esta reacción.] Un trozo de malla de cobre se sumerge en una solución de nitrato de plata. A medida que la reacción avanza, la solución se vuelve azul en forma gradual, y se forman cristales plateados finos en la malla de cobre. Como sabemos que los iones Cu^{2+} en solución acuosa tienen color azul, podemos deducir que el cobre metálico se está oxidando a Cu^{2+}. También debe estar ocurriendo una reducción, por lo que es razonable deducir que las "barbas" plateadas son el resultado de la reducción de iones Ag^+ a plata metálica. Las dos semirreacciones son:

$$\begin{array}{rl} Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- & \text{(semirreacción de oxidación)} \\ Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s) & \text{(semirreacción de reducción)} \end{array}$$

Figura 18.2 Malla de cobre metálico en una solución de $AgNO_3$. La disolución, originalmente incolora, se torna azul a medida que el cobre se oxida a ion Cu^{2+} acuoso. ***(Vea la figura 4.22, ← pág. 169.)*** *(C. D. Winters)*

En este caso, se producen dos electrones en la semirreacción de oxidación, pero sólo se requiere uno para la semirreacción de reducción. *Un* átomo de cobre proporciona suficientes electrones para reducir *dos* iones Ag^+, por lo que la semirreacción de reducción deberá ocurrir dos veces cada vez que la de oxidación ocurra una vez. Para indicar esto, multiplicamos la semirreacción de reducción por 2:

$$2\,Ag^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Ag(s) \qquad \text{(semirreacción de reducción)} \times 2$$

La suma de esta semirreacción a la semirreacción de oxidación da la ecuación neta

$$Cu(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

El método que se muestra aquí es general. Siempre puede generarse una ecuación neta escribiendo semirreacciones de oxidación y reducción, ajustando las ecuaciones de las semirreacciones de modo que el número de electrones que produce la oxidación sea igual al número consumido por la reducción, y sumando las dos semirreacciones.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.2 Cómo ver las semirreacciones en reacciones redox netas

Cuando un trozo de aluminio se sumerge en una solución que contiene una pequeña cantidad de bromo disuelto, se forma $AlBr_3$ acuoso. La reacción es

$$3\ Br_2(ac) + 2\ Al(s) \xrightarrow{H_2O} 2\ Al^{3+}(ac) + 6\ Br^-(ac)$$

Ésta es una reacción redox. Observe cómo el número de oxidación del Al cambia de 0 a +3, y el número de oxidación del Br cambia de 0 a −1. A partir de esta reacción neta, escriba las semirreacciones de oxidación y reducción correctas.

Respuesta

Semirreacción de oxidación: $Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3e^-$

Semirreacción de reducción: $Br_2(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^-(ac)$

Explicación El aluminio se oxida, como muestra la producción de iones aluminio. La semirreacción debe tener 3 electrones a la derecha para balancear la carga +3 del ion aluminio y dar una carga neta de 0 a la derecha, igual a la carga de 0 a la izquierda (los átomos de aluminio no tienen carga).

Semirreacción de oxidación: $Al(s) \longrightarrow Al^{+3}(ac) + 3\ e^-$

El bromo se reduce, pues bromo elemental se convierte en iones bromuro. La semirreacción debe tener dos electrones a la izquierda para balancear los dos iones Br^- negativos a la derecha.

Semirreacción de reducción: $Br_2(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^-(ac)$

Tome nota de que estas dos medias semirreacciones contienen diferentes números de electrones. La reacción neta es la suma de estas dos semirreacciones tomando el número de veces necesario para que el número de electrones que se pierden en la semirreacción de oxidación sea igual al número de electrones que se ganan en la de reducción.

Práctica de resolución de problemas 18.2

Escriba semirreacciones de oxidación y de reducción para las siguientes ecuaciones redox netas. Demuestre que su suma es la reacción neta.

(a) $Cd(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cu(s) + Cd^{2+}(ac)$
(b) $Zn(s) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$
(c) $2\ Al(s) + 3\ Zn^{2+}(ac) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(ac) + 3\ Zn(s)$

Balanceo de ecuaciones redox empleando semirreacciones

Todas las ecuaciones de la práctica de resolución de problemas 18.2 están balanceadas. De no estarlo, ¿podría haberlas balanceado? En las ecuaciones de reacciones redox a menudo intervienen iones, agua, iones hidronio y iones hidróxido como reactivos o productos. Al examinar la ecuación no balanceada, es difícil percibir exactamente el papel que desempeñan el H_2O, H_3O^+ y OH^-; es decir, si son reactivos, o productos, o si siquiera están presentes. Sin embargo, hay una forma de averiguarlo.

Considere la reacción del ion permanganato con ácido oxálico en solución ácida. Los productos son ion manganeso(II) y dióxido de carbono, así que la ecuación no balanceada es:

$$MnO_4^-(ac) + H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + CO_2(g)$$

Si trata de balancear esta ecuación por el método de prueba y error, es casi seguro que el hidrógeno y el oxígeno le darán problemas. Probablemente ya se dio cuenta de que en el lado de los productos no aparece el hidrógeno. Dado que la reacción está ocurriendo en solución ácida, podrían intervenir el agua y los iones hidronio. La mejor manera de balancear la ecuación de una reacción como ésta es seguir una serie de pasos. En cada paso es preciso aplicar lo que sabemos acerca de las semirreacciones de oxidación y reducción, así como la conservación de la materia y la conservación de la carga eléctrica. Los pasos que producen una ecuación balanceada para una reacción redox que ocurre en solución ácida se ilustran en el ejemplo de resolución de problemas 18.3.

El ácido oxálico, $HO\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$, es el ácido orgánico más simple que contiene dos grupos carboxilo.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.3 Balanceo de la ecuación de una reacción redox en solución ácida

Balancee la ecuación para la oxidación del ácido oxálico en solución de permanganato ácida. Los productos de esta reacción son CO_2 y iones Mn^{2+}.

Respuesta $5\ H_2C_2O_4(ac) + 6\ H_3O^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 14\ H_2O(\ell)$

Explicación Lo mejor es seguir una serie de pasos para balancear la ecuación de esta reacción.

Paso 1: Determinar si la reacción es un proceso de oxidación-reducción. Si lo es, determinar qué se oxida y qué se reduce. Ésta es una reacción redox porque el número de oxidación del Mn cambia de +7 en MnO_4^- a +2 en Mn^{2+}, así que el MnO_4^- se reduce. El número de oxidación del C cambia de +3 en el $H_2C_2O_4$ a +4 en el CO_2, así que el $H_2C_2O_4$ se oxida.

Paso 2: Descomponer la ecuación global no balanceada en semirreacciones.

$$H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \text{(semirreacción de oxidación)}$$

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) \qquad \text{(semirreacción de reducción)}$$

Paso 3: Balancear los átomos de cada semirreacción. Primero balancee todos los átomos excepto O y H, luego balancee O añadiendo H_2O y balancee H añadiendo H^+. (No podemos usar ion hidróxido, OH^-, porque la reacción ocurre en solución ácida y la concentración de OH^- es muy baja.)

Semirreacción del ácido oxálico: Primero, balancee los átomos de carbono en la semirreacción.

$$H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2\ CO_2(g)$$

Con esto ya quedaron balanceados también los átomos de O (no se necesitó H_2O aquí), así que sólo falta balancear los átomos de H. Como en el lado de los productos faltan dos átomos de H, ponemos 2 H^+ ahí.

$$H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H^+(ac)$$

Semirreacción del permanganato: Los átomos de Mn ya están balanceados, pero para balancear los átomos de O habrá que añadir H_2O. Si añadimos 4 H_2O tendremos los átomos de O necesarios.

$$MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

Pero ahora hay ocho átomos de H a la derecha y ninguno a la izquierda. Para balancear los átomos de hidrógeno, colocamos 8 H^+ en el lado izquierdo de la semirreacción.

$$8\ H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

(En términos estrictos tendríamos que usar H_3O^+ en lugar de H^+, pero para ello tendríamos que agregar ocho moléculas de agua más a cada lado de la ecuación. La ecuación es mucho más clara si sólo añadimos H^+ por ahora y agregamos las moléculas de agua al final.)

Paso 4: Balancear la carga en las semirreacciones. La semirreacción del ácido oxálico tiene una carga neta de 0 en el lado izquierdo y de 2+ en el derecho, Los reactivos perdieron dos electrones. Para indicar esto, debemos colocar 2 e^- a la derecha.

$$H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^-$$

Esto confirma que el $H_2C_2O_4$ es el agente reductor (pierde electrones y se oxida). La pérdida de dos electrones también es congruente con el incremento en el número de oxidación de cada uno de los dos átomos de C en 1, de +3 a +4.

La semirreacción del MnO_4^- tiene una carga de 7+ a la izquierda y de 2+ a la derecha. Por tanto, para tener una carga neta de 2+ en ambos lados necesitamos 5 e^- a la izquierda. La ganancia de electrones muestra que el MnO_4^- es el agente oxidante.

$$5\ e^- + 8\ H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$$

Paso 5: Multiplicar las semirreacciones por factores apropiados de modo que el agente reductor done tantos electrones como el agente oxidante acepta. Para balancear cada semirreacción necesitamos 10 electrones. Tenemos que multiplicar la reacción del ácido oxálico por 5, y la del MnO_4^-, por 2.

$$5[H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^-]$$

$$2[5\ e^- + 8\ H^+(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)]$$

Paso 6: Sumar las semirreacciones para dar la reacción global y cancelar los reactivos y productos que aparezcan en ambos lados de la flecha de la reacción.

$$5\ H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 10\ H^+(ac) + \cancel{10\ e^-}$$

$$\cancel{10\ e^-} + 16\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(\ell)$$

$$5\ H_2C_2O_4(ac) + 16\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 10\ H^+(ac) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(\ell)$$

Puesto que hay 16 H^+ a la izquierda y 10 H^+ a la derecha, se cancelan 10 H^+ y quedan 6 H^+ a la izquierda.

$$5\ H_2C_2O_4(ac) + 6\ H^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 8\ H_2O(\ell)$$

Paso 7: Verificar los resultados finales para asegurarse de que tanto los átomos como la carga estén balanceados. *Balance de átomos:* En ambos lados de la ecuación hay 2 átomos de Mn, 28 de O, 10 de C y 16 de H. *Balance de cargas:* Cada lado tiene una carga neta de 4+.

Paso 8: Añadir suficientes moléculas de agua a ambos lados de la ecuación para convertir todo el H^+ en $H3O^+$. En este caso necesitamos seis moléculas de agua.

$$5\ H_2C_2O_4(ac) + 6\ H_3O^+(ac) + 2\ MnO_4^-(ac) \longrightarrow 10\ CO_2(g) + 2\ Mn^{2+}(ac) + 14\ H_2O(\ell)$$

Práctica de resolución de problemas 18.3

Balancee esta ecuación para la reacción de Zn con $Cr_2O_7^{2-}$ en solución acuosa ácida.

$$Zn(s) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Zn^{2+}(ac)$$

Ejercicio 18.1 Electrones perdidos = electrones ganados

Piense en otra razón de por qué el número de electrones que se pierden debe ser igual al numero de electrones que se ganan. *Sugerencia:* Repase la sección 8.1.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.4 Balanceo de ecuaciones redox para una reacción en solución básica

En una batería nicad, el cadmio forma $Cd(OH)_2$ y el Ni_2O_3 forma $Ni(OH)_2$ en una solución alcalina. Escriba la ecuación balanceada para esta reacción.

Respuesta $Cd(s) + Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$

Paso 1: Determinar si la reacción es un proceso de oxidación-reducción. Luego, determinar qué se oxida y qué se reduce. Ésta es una reacción redox porque el número de oxidación del Cd cambia de 0 en Cd a +2 en $Cd(OH)_2$, así que el Cd se oxida. El número de oxidación del Ni cambia de +3 en Ni_2O_3 a +2 en $Ni(OH)_2$, así que el Ni se reduce.

Paso 2: Descomponer la ecuación global no balanceada en semirreacciones.

$$Cd(s) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) \qquad \text{(semirreacción de oxidación)}$$

$$Ni_2O_3(s) \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) \qquad \text{(semirreacción de reducción)}$$

Se añade un coeficiente de 2 al $Ni(OH)_2$ porque hay dos átomos de Ni en cada Ni_2O_3.

Paso 3: Balancear los átomos de cada semirreacción. Primero balancee todos los átomos dejando los de O y H para el final. En una solución básica, añada OH^- y H_2O a cada lado de la ecuación para balancear los átomos de O y H. En la semirreacción del Cd, los átomos de Cd están balanceados. Si añadimos 2 OH^- a la izquierda los átomos de O y H estarán balanceados.

$$Cd(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s)$$

En la semirreacción del Ni_2O_3 ya usamos un coeficiente de balanceo de 2 para el $Ni(OH)_2$. El balanceo de los átomos de O y H es interesante porque hay tres átomos de O en el Ni_2O_3 y cuatro en el producto 2 $Ni(OH)_2$. Si tomáramos una molécula de H_2O, los átomos de O quedarían balanceados, pero los de H no. Si usamos tres moléculas de agua en el lado de los reactivos y dos OH^- en el lado de los productos la reacción quedará balanceada para todos los elementos participantes.

$$Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ OH^-(ac)$$

Paso 4: Balancear la carga en las semirreacciones. La semirreacción del Cd que escribimos en el paso 3 requiere 2 e^- como producto.

$$Cd(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \qquad \text{(balanceada)}$$

La semirreacción del Ni_2O_3 que escribimos en el paso 3 requiere 2 e^- como reactivo.

$$Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + 2\ OH^-(ac)$$

Paso 5: Multiplicar las semirreacciones por factores apropiados de modo que el agente reductor done tantos electrones como el agente oxidante acepta. La semirreacción del Cd proporciona dos electrones, y la del Ni_2O_3 requiere dos, así que los electrones están balanceados.

Paso 6: Sumar las semirreacciones para dar la reacción global y cancelar los reactivos y productos que aparezcan en ambos lados de la flecha de la reacción.

$$Cd(s) + \cancel{2\ OH^-}(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + \cancel{2\ e^-}$$

$$Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell) + \cancel{2\ e^-} \longrightarrow 2\ Ni(OH)_2(s) + \cancel{2\ OH^-}(ac)$$

$$\overline{Cd(s) + Ni_2O_3(s) + 3\ H_2O(\ell) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)}$$

Paso 7: Verificar los resultados finales para asegurarse de que tanto los átomos como la carga estén balanceados. La ecuación está balanceada. No hay cargas en la reacción y los números de átomos de cada clase en ambos lados de la reacción son iguales.

Práctica de resolución de problemas 18.4

En solución básica, el aluminio metálico forma el ion $Al(OH)_4^-$ al reducir el ion NO_3^- a NH_3. Escriba la ecuación balanceada de esta reacción siguiendo los pasos bosquejados en el ejemplo 18.4.

18.3 CELDAS ELECTROQUÍMICAS

En una reacción redox se *transfieren* electrones de un tipo de átomo, molécula o ion a otro. Dado que la transferencia de electrones a través de un alambre constituye una corriente eléctrica, es razonable preguntarnos si es posible hacer que los electrones que se transfieren en una reacción redox pasen por un circuito externo. De ser así, tendríamos una forma de generar una corriente eléctrica posiblemente útil a partir de una reacción química. Esto puede hacerse de diversas maneras, y es la base de todos los tipos de baterías.

Es fácil ver por los cambios de tonalidad en las dos reacciones redox que se muestran en las figuras 18.1 y 18.2 que estas reacciones favorecen la formación de productos: tan pronto como se mezclan los reactivos, ocurren cambios. Todas las reacciones que favorecen a los productos liberan energía libre de Gibbs *(⇐ pág. 282)*, y esa energía puede efectuar un trabajo útil si los reactivos —el agente oxidante y el agente reductor— se separan de tal forma que los electrones no puedan transferirse directamente de uno al otro. Cuando se obliga a los electrones a fluir por fuera del sistema de reacción y regresar, crean una corriente eléctrica que puede operar un motor, hacer que un sistema que favorece a los reactivos forme productos, calentar una taza de café y hacer otras cosas útiles.

La disposición de un agente oxidante y un agente reductor de modo tal que sólo puedan reaccionar si los electrones fluyen por un conductor externo da lugar a una **celda electroquímica,** también llamada **celda voltaica** o, en términos comunes, una **batería.** La figura 18.3 es un diagrama de cómo puede hacerse esto con la reacción Zn/Cu^{2+} que mostramos en la figura 18.1. Se hace que las dos semirreacciones ocurran en vasos individuales, cada uno de los cuales es una **media celda.** Cuando se oxidan átomos de Zn, los electrones cedidos salen del cinc y pasan por el alambre y

En términos estrictos, muchos dispositivos a los que llamamos baterías constan de varias celdas voltaicas conectadas entre sí, pero el término "batería" ha adoptado el mismo significado que "celda voltaica".

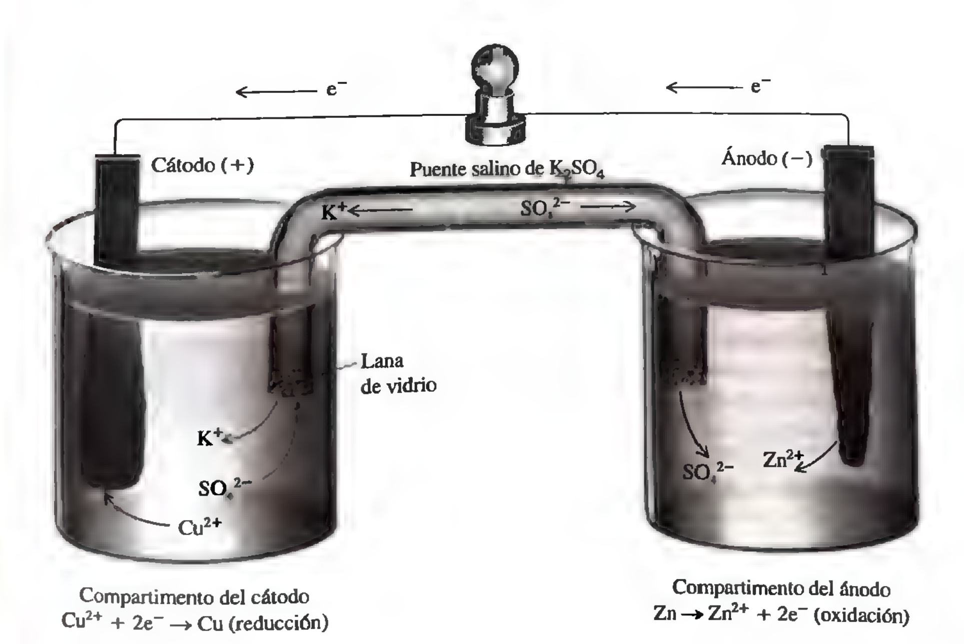


Figura 18.3 Celda electroquímica simple. La celda consiste en un electrodo de cobre en una solución que contiene iones Cu^{2+} (*izquierda*), un electrodo de cinc en una solución que contiene iones Zn^{2+} (*derecha*) y un puente salino que permite el flujo de iones entre las dos soluciones. Si los dos electrodos metálicos se conectan por medio de un circuito conductor, fluyen electrones del electrodo de cinc, donde el cinc se oxida, hacia el electrodo de cobre, donde los iones cobre se reducen. La reacción global en la celda es

$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

Un electrodo casi siempre es una placa metálica o un alambre, pero también podría ser un trozo de grafito u otra cosa que conduzca la electricidad.

una lámpara (que también podría ser un voltímetro o un motor pequeño) y llegan al cobre. Ahí, esos electrones reducen iones Cu^{2+} de la solución. Las tiras de cinc y cobre se llaman electrodos. Un **electrodo** conduce una corriente eléctrica (electrones) hacia algo o desde algo; en este caso, una solución. El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama **ánodo,** y el electrodo en el que ocurre la reducción se llama **cátodo.** (En una batería para linterna, el ánodo se marca con "−" porque la oxidación libera electrones que hacen que el ánodo sea negativo. Recíprocamente, el cátodo se marca con "+" porque la reducción consume electrones y hace que el electrodo metálico sea positivo.)

Las celdas electroquímicas también se conocen como celdas *galvánicas* en reconocimiento de la labor de Luigi Galvani, quien descubrió, antes de la época de Volta, que la pata de una rana se movía cuando se le tocaba con una fuente de electricidad.

La celda voltaica se llama así en honor del científico italiano Alessandro Volta quien, alrededor del año 1800, construyó la primera serie de celdas electroquímicas: una pila de discos de cinc y cobre alternados separados por trozos de cartón remojados en agua salada (un electrólito). Posteriormente, Volta demostró que se podía usar cualesquiera dos metales distintos y cualquier electrólito para formar una batería. La figura 18.4 muestra una celda que se construyó insertando una tira de cinc y una tira de cobre en una toronja (pomelo), por ejemplo.

En la celda cuyo diagrama se muestra en la figura 18.3, los electrodos se transfieren al ánodo por la semirreacción

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \qquad \text{(reacción en el ánodo)}$$

Para identificar el ánodo y el cátodo, recuerde que la oxidación ocurre en el ánodo (ambas palabras comienzan con vocal) y la reducción ocurre en el cátodo (ambas palabras comienzan con consonante).

Luego, los electrones fluyen del ánodo a través del filamento de la bombilla, haciéndolo brillar, y finalmente llegan al cátodo, donde reaccionan con iones cobre(II) en la semirreacción

$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad \text{(reacción en el cátodo)}$$

Si no ocurriera nada más que el flujo de electrones, la concentración de iones Zn^{2+} en el compartimento del ánodo aumentaría, acumulando una carga positiva en la solución, y la concentración de iones Cu^{2+} en el compartimento del cátodo bajaría, lo que haría a esa solución menos positiva. Esta acumulación de carga haría que el flujo de electrones se detuviera en muy poco tiempo. Para que la celda funcione, debe haber una forma de balancear la acumulación de carga positiva en el compartimento del ánodo añadiendo iones negativos o eliminando iones positivos, y viceversa en el compartimento del ánodo.

En las baterías comerciales el puente salino a menudo es una membrana de polímero porosa.

Podemos evitar la acumulación de la carga utilizando un puente salino para conectar los dos compartimentos. Un **puente salino** es una solución de una sal (K_2SO_4 en la figura 18.3) dispuesta de tal modo que el grueso de la solución no pueda fluir hacia las soluciones de la celda, pero los iones de la sal (K^+ y SO_4^{2-}) puedan pasar libremente. A medida que los electrones fluyen por el alambre desde el electrodo de cinc hasta el electrodo de cobre, iones negativos (SO_4^{2-}) se desplazan por el puente salino hacia la solución que contiene el electrodo de cinc, y iones positivos (K^+) se desplazan en la dirección opuesta. Este flujo de iones completa el circuito eléctrico y permite el flujo de la corriente. Si se quita el puente salino de esta batería, el flujo de electrones se detiene.

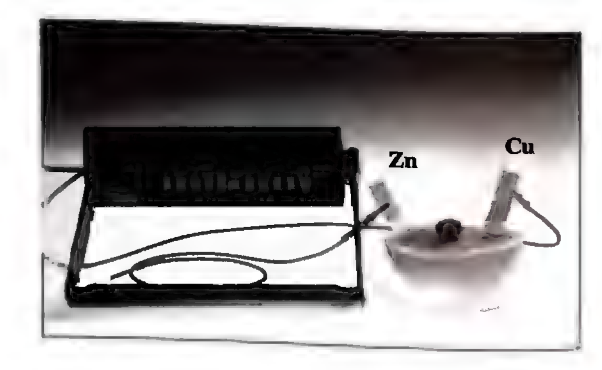


Figura 18.4 Batería de toronja. Se puede hacer una celda voltaica insertando electrodos de cinc y cobre en una toronja (pomelo). Se obtiene un potencial de 0.9 V. (El agua y el ácido cítrico de la fruta hacen posible la conducción de iones entre los electrodos.) *(C. D. Winters)*

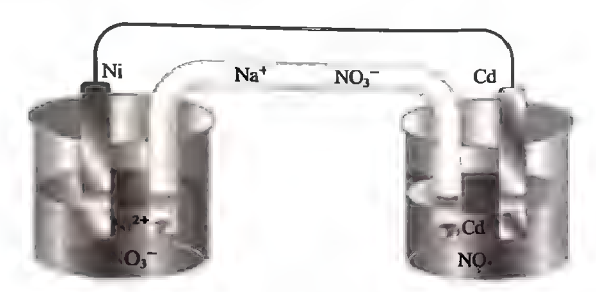
Todas las celdas voltaicas y baterías operan de forma similar. La reacción de oxidación-reducción debe favorecer a la formación de productos. Debe haber un circuito externo por el cual fluyan los electrones, y debe haber un puente salino o alguna otra forma de permitir el flujo de iones entre los compartimentos de los electrodos.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.5 Celdas electroquímicas

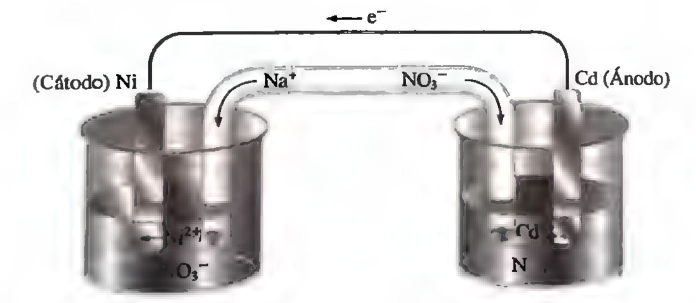
Se arma una celda voltaica sencilla con Ni(s) y $Ni(NO_3)_2$(ac) en un compartimento y Cd(s) y $Cd(NO_3)_2$(ac) en el otro. Un alambre externo conecta los dos electrodos, y un puente salino con $NaNO_3$ conecta las dos soluciones. La reacción neta es

$$Ni^{2+}(ac) + Cd(s) \longrightarrow Ni(s) + Cd^{2+}(ac)$$

(a) ¿Qué reacción ocurre en el ánodo? (b) ¿Qué reacción ocurre en el cátodo? (c) ¿En qué direcciones fluyen los electrones por el alambre externo y los iones por el puente salino? (d) Complete el diagrama de la celda indicando las direcciones de flujo de los electrones y de los iones.



Respuesta (a) Ánodo: $Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + 2\ e^-$ (oxidación)
(b) Cátodo: $Ni^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s)$ (reducción)
(c) He aquí la celda voltaica completa.



Explicación (a) y (b) Primero, puesto que la reacción neta muestra la oxidación de Cd a Cd^{2+} y la reducción de Ni^{2+} a Ni, decidamos en qué electrodo ocurren estas reacciones. Los iones Cd^{2+} y el Cd metálico están en el compartimento derecho en la figura, y según la reacción neta aquí es donde ocurre la oxidación del Cd. Los iones Ni^{2+} y el Ni metálico están en el compartimento izquierdo, y por la reacción neta aquí es donde ocurre la reducción.

Las medias reacciones son

$$Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + 2\ e^- \quad \text{(compartimento derecho: oxidación en el ánodo)}$$

$$Ni^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s) \quad \text{(compartimento izquierdo: reducción en el cátodo)}$$

(c) Los electrones fluyen *desde* su origen (la oxidación de cadmio en el electrodo de Cd, el ánodo) por el alambre *hacia* el electrodo en el que se consumen (el

electrodo de Ni, el cátodo). Puesto que en el compartimento del ánodo se están formando iones Cd^{2+}, deberán desplazarse aniones (los iones NO_3^-) hacia ese compartimento desde el puente salino. En el compartimento del cátodo los iones Ni^{2+} se están agotando, así que iones Na^+ se desplazan desde el puente salino hacia ese compartimento para tomar el lugar de los iones Ni^{2+}. El "círculo" de flujo de carga negativa ya está completo: electrones fluyen del Cd al Ni, y aniones se desplazan del Ni al Cd.

Práctica de resolución de problemas 18.5

Se construye una celda voltaica que usa la siguiente reacción:

$$Ni(s) + 2\,Ag^+(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\,Ag(s)$$

(a) Escriba las medias reacciones para esta celda, e indique cuál es la reacción de oxidación y cuál la de reducción. (b) Nombre los electrodos en los que ocurren estas reacciones. (c) ¿En qué dirección fluyen los electrones por el alambre externo conectado a los electrodos? (d) Si el puente salino que conecta los dos compartimentos de los electrodos contiene KNO_3, ¿en qué dirección fluyen los iones nitrato? ¿Los iones K^+?

Ejercicio 18.2 **Diseño de baterías**

Diseñe un interruptor interno para una batería, que no forme parte del flujo de electrones.

18.4 CELDAS ELECTROQUÍMICAS Y VOLTAJE

Puesto que en una celda electroquímica hay un flujo de electrones del ánodo al cátodo, puede pensarse que los electrones son "impulsados" o "empujados" por una **fuerza electromotriz** o **fem.** La fem se produce por la diferencia de energía potencial eléctrica entre los dos electrodos. Así como una pelota rueda cuesta abajo en respuesta a una diferencia en la energía potencial gravitacional, un electrón se mueve de un electrodo con mayor energía potencial eléctrica a otro con menor energía potencial. La pelota en movimiento puede realizar trabajo, y también los electrones en movimiento; por ejemplo, pueden hacer funcionar un motor.

La cantidad de trabajo eléctrico efectuado es proporcional al número de electrones (cantidad de carga eléctrica) que van de mayor a menor energía potencial, y de la magnitud de la diferencia de energía potencial.

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{carga} \times \text{diferencia de energía potencial}$$

o bien

$$\text{Trabajo eléctrico} = \text{número de electrones} \times \text{diferencia de energía potencial}$$

Esto es similar a comparar la cantidad de trabajo que unas cuantas gotas de agua pueden efectuar al caer 100 m con el que pueden efectuar unas cuantas toneladas de agua que caen la misma distancia.

La carga eléctrica se mide en coulombs. Un **coulomb (C)** es la cantidad de carga que pasa por un punto fijo de un circuito eléctrico cuando una corriente de 1 ampere fluye durante 1 segundo. La carga de un solo electrón es muy pequeña (1.6022×10^{-19} C), así que se requieren 6.24×10^{18} electrones para producir un solo coulomb de carga.

Ejercicio 18.3 **Cargas grandes**

¿Qué carga es mayor, un coulomb o la del número de Avogadro de electrones?

La diferencia de energía potencial eléctrica se mide en volts. El **volt (V)** se define de modo que se efectúe un joule de trabajo cuando 1 coulomb de carga se desplace en una diferencia de potencial de 1 V:

$$1 \text{ volt} = \frac{1 \text{ joule}}{1 \text{ coulomb}} \quad \text{o} \quad 1 \text{ joule} = 1 \text{ volt} \times 1 \text{ coulomb}$$

Así pues, la fem de una celda electroquímica, llamada comúnmente **voltaje de celda,** indica qué tanto trabajo puede producir una celda por cada coulomb de carga que la reacción química produzca.

Cuando un solo electrón se desplaza en un potencial de 1 V, el trabajo que realiza es un electrón-volt, abreviado eV.

El voltaje de una celda electroquímica depende de las sustancias que constituyen la celda, y de sus presiones si son gases y sus concentraciones si son solutos en solución. La cantidad de carga (coulombs de electricidad) depende de qué tanto de cada sustancia reacciona. Examine las baterías de 1.5 V que se muestran en la figura 18.5. Tienen el mismo voltaje porque usan electrodos que tienen la misma diferencia de potencial entre ellos, pero una batería puede realizar mucho más trabajo que la otra porque contiene mayor cantidad de reactivos. En esta sección y la que sigue consideraremos la dependencia de la fem de una celda de los materiales con que está hecha; en la sección 18.5 volveremos a la cuestión de cuánto trabajo eléctrico puede efectuar una celda.

Figura 18.5 Dos baterías de 1.5 V. La de la izquierda puede realizar más trabajo porque contiene más agentes oxidantes y reductores. *(C. D. Winters)*

El voltaje de una celda se mide fácilmente insertando un voltímetro en lugar de una bombilla en el circuito, como se muestra en la figura 18.4. Dado que el voltaje depende de las concentraciones, se definen **condiciones estándar** para las mediciones de voltaje. Éstas son las mismas que se usaron para $\Delta H°$ (← *pág. 251*): todos los reactivos y productos deben estar presentes como sólidos o líquidos puros, gases a 1 atm de presión o solutos en concentraciones de 1 M. Los voltajes medidos en estas condiciones son **voltajes estándar,** denotados por $E°$. A menos que se especifique otra cosa, todos los valores de $E°$ son para 25 °C (298 K). Por definición, los voltajes de celda de las reacciones electroquímicas que favorecen a los productos son *positivos*. Por ejemplo, el potencial estándar de la celda Zn/Cu^{2+} que vimos antes es de +1.10 V a 25 °C.

Puesto que toda reacción redox puede verse como la suma de dos semirreacciones, es conveniente asignar un voltaje a cada semirreacción posible. Así, podremos obtener el potencial de celda para cualquier reacción sumando los voltajes de las semirreacciones de oxidación y reducción.

$$E°_{\text{neto}} = E°_{\text{ox}} + E°_{\text{red}}$$

Si $E°$ neto es positivo, la reacción favorece a los productos; si $E°_{neto}$ es negativo, la reacción favorece a los reactivos. Sin embargo, puesto que sólo es posible medir *diferencias* de energía potencial, no podemos medir el voltaje de una sola semirreacción. En vez de ello, escogemos una semirreacción como estándar, y comparamos todas las demás con ella. La semirreacción que se escoge como estándar es la que ocurre en el **electrodo estándar de hidrógeno,** en el que hidrógeno gaseoso a una presión de 1 atm se burbujea sobre un electrodo de platino sumergido en ácido acuoso (Figura 18.6). La reacción que ocurre en este electrodo es reversible.

$$2\ H_3O^+(\text{ac, 1 M}) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(\text{g, 1 bar}) + 2\ H_2O(\ell)$$

Se *asigna* un potencial de exactamente 0 V a esta media celda. En una celda que combina otra media reacción con el electrodo estándar de hidrógeno, el voltaje de celda es la diferencia de potencial entre los dos electrodos. Dado que el potencial del electrodo de hidrógeno es 0 por definición, el voltaje de celda da el voltaje del otro electrodo.

La convención de asignar voltajes a las medias reacciones es similar a la de tabular las entalpías estándar de formación; en ambos casos una tabla relativamente pequeña puede proporcionar información acerca de un gran número de reacciones distintas.

Cuando el electrodo estándar de hidrógeno se aparea con una media celda que contiene un mejor agente reductor que el H_2, H_3O^+(ac) se reduce a H_2.

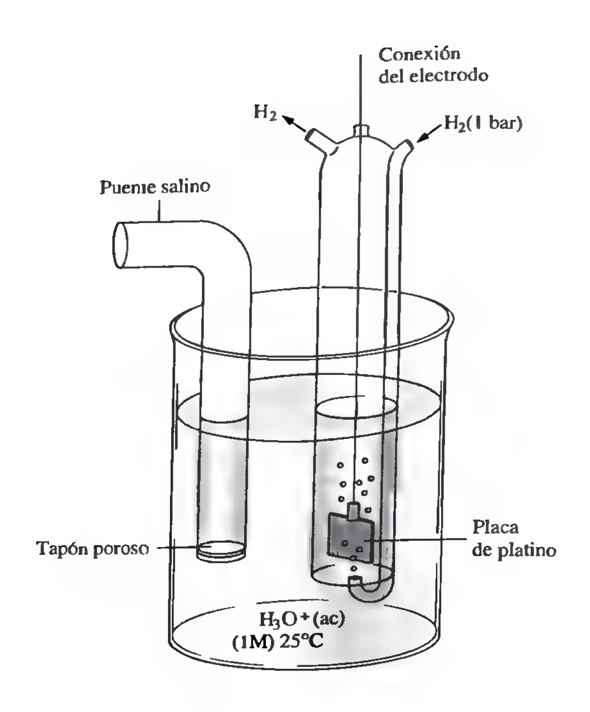


Figura 18.6 Electrodo estándar de hidrógeno. Hidrógeno gaseoso a una presión de 1 atm burbujea sobre un electrodo de platino inerte sumergido en una solución que contiene iones H_3O^+ 1 M a 25 °C. El potencial de este electrodo se define como 0 V exactamente.

H_3O^+ reducido: $2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g,\ 1\ bar) + 2\ H_2O(\ell)$ $\quad E^\circ_{red} = 0\ V$

Si la otra media celda contiene un mejor agente oxidante que H_3O^+, el H_2 se oxida.

H_2 oxidado: $H_2(g,\ 1\ bar) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_3O^+(ac,\ 1\ M) + 2\ e^-$ $\quad E^\circ_{ox} = 0\ V$

En ambos casos, el electrodo estándar de hidrógeno tiene un potencial de exactamente 0 V.

La figura 18.7 es un diagrama de una celda en la que un compartimento contiene el electrodo estándar de hidrógeno y el otro contiene un electrodo de cinc sumergido en una solución 1 M de Zn^{2+}. El voltímetro se conecta entre los dos electrodos para medir la diferencia de energía potencial eléctrica. Para la celda de la figura 18.7, el voltímetro indica un potencial medido de 0.76 V. Después de que esta celda opera durante algún tiempo, se observa que la masa del electrodo de cinc ha disminuido. Por tanto, el electrodo de cinc debe ser el ánodo; es decir, es el electrodo en el que está ocurriendo la oxidación. El electrodo de hidrógeno debe ser el cátodo en el que está ocurriendo la reducción. La reacción de la celda es entonces la suma de las reacciones de media celda:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = ?\ V\ (\text{ánodo})$$

$$2\ H_3O^+(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g, 1\ bar) + 2\ H_2O(\ell) \qquad E^\circ_{red} = 0\ V\ (\text{cátodo})$$

$$Zn(s) + 2\ H_3O^+(ac,\ 1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(ac,\ 1\ M) + H_2(g,\ 1\ bar) + 2\ H_2O(\ell)$$

$$E^\circ_{neto} = +0.76\ V\ (\text{reacción de celda})$$

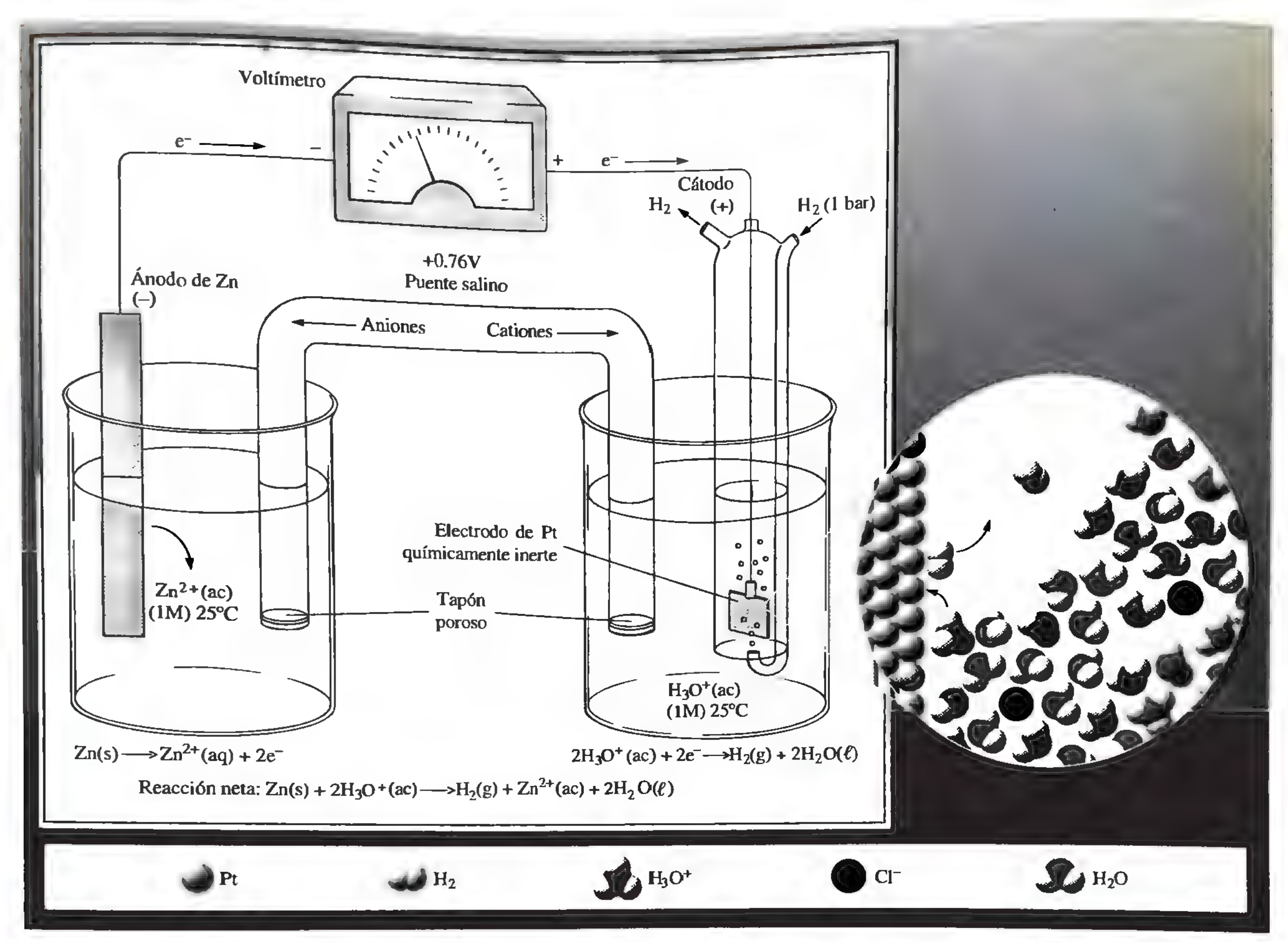


Figura 18.7 Celda electroquímica que usa una media celda $Zn^{2+}/Zn(s)$ y un electrodo estándar de hidrógeno. El electrodo de cinc es el ánodo y el electrodo estándar de hidrógeno es el cátodo en esta celda, que tiene un voltaje de +0.76 V. El cinc es el agente reductor y se oxida a Zn^{2+}; H_3O^+ es el agente oxidante y se reduce a H_2. En el electrodo estándar de hidrógeno sólo hay reacción donde las tres fases —gas, solución y electrodo sólido— están en contacto. El electrodo de platino no sufre cambios químicos y en la celda que se muestra aquí la reacción de media celda es $2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^- \rightarrow H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$. Cuando el electrodo estándar de hidrógeno es el ánodo, la reacción de media celda es $H_2(g) + 2\ H_2O(\ell) \rightarrow 2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^-$.

El voltímetro nos dice que el potencial en el electrodo de Zn es 0.76 V más alto que en el electrodo de hidrógeno. Puesto que el potencial de media celda del electrodo de hidrógeno es 0 V por definición, el potencial de media celda para la oxidación del cinc deberá ser +0.76 V:

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = +0.76\ V$$

Ejercicio 18.4 ¿Qué sucede dentro de la celda electroquímica?

Idee un experimento que demuestre que se está oxidando cinc en la celda electroquímica de la figura 18.7.

Las cantidades definidas como exactas, por ejemplo el voltaje del electrodo de hidrógeno en condiciones estándar, no limitan el número de cifras significativas en la respuesta cuando se usan en cálculos.

Los potenciales de media celda de muchas semirreacciones distintas pueden medirse comparándolas con el electrodo de hidrógeno. Por ejemplo, en una celda que consiste en la media reacción Cu/Cu^{2+} conectada a un electrodo estándar de hidrógeno, el voltímetro marca +0.34 V (Figura 18.8). Esto indica que las reacciones son

$$H_2(g,\ 1\ bar) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_3O^+(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = 0\ V\ (\text{ánodo})$$

$$Cu^{2+}(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) \qquad E^\circ_{red} = ?\ V\ (\text{cátodo})$$

$$H_2(g,\ 1\ bar) + Cu^{2+}(ac,\ 1\ M) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_3O^+(ac,\ 1\ M) + Cu(s) \qquad E^\circ_{neto} = +0.34\ V$$

El potencial de media celda para $Cu^{2+}(ac,\ 1\ M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$ debe ser +0.34 V. Observe que, en esta celda, el electrodo estándar de hidrógeno es el ánodo, no el cátodo como lo era en combinación con la media celda Zn/Zn^{2+}.

Ahora podemos volver a la primera celda electroquímica que examinamos, en la que Zn reduce iones Cu^{2+} a Cu. Utilizando los potenciales para las semirreacciones, podemos escribir

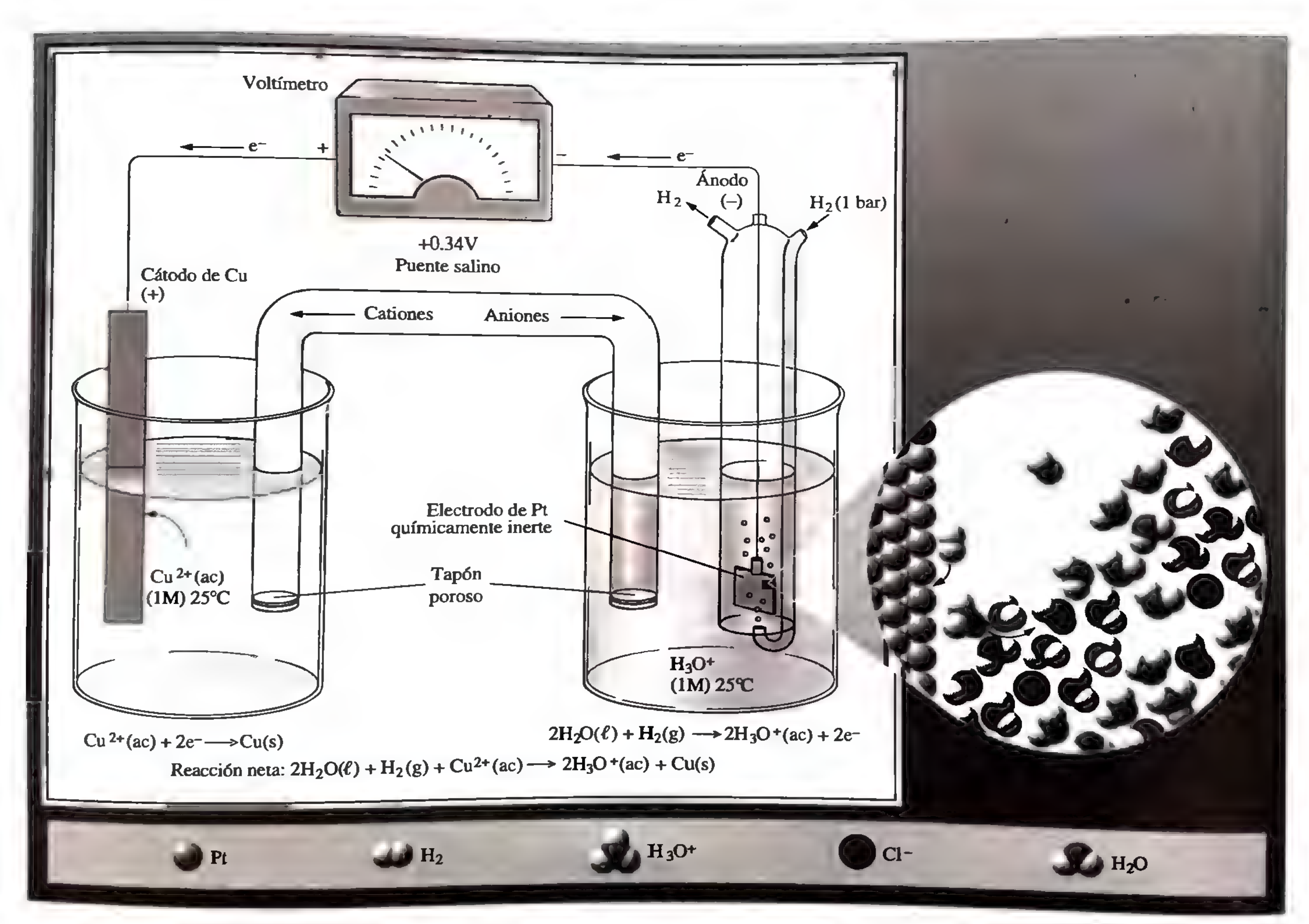


Figura 18.8 Celda electroquímica que usa la media celda Cu^{2+}/Cu y el electrodo estándar de hidrógeno. Se produce un voltaje de +0.34 V. En esta celda, iones Cu^{2+} se reducen para formar Cu metálico, y iones H^+ se oxidan en el electrodo estándar de hidrógeno. La reacción en el electrodo estándar de hidrógeno es exactamente el inverso de la que se muestra en la figura 18.7.

$$
\begin{array}{lll}
Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac, 1\ M) + 2\,e^- & E^\circ_{ox} = +0.76\ V\ (\text{ánodo}) \\
Cu^{2+}(ac, 1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s) & E^\circ_{red} = +0.34\ V\ (\text{cátodo}) \\
\hline
Zn(s) + Cu^{2+}(ac, 1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(ac, 1\ M) + Cu(s) & E^\circ_{neto} = +1.10\ V
\end{array}
$$

Éste es un resultado importante porque la suma de los potenciales de las dos semirreacciones es igual al potencial medido para la reacción de celda neta.

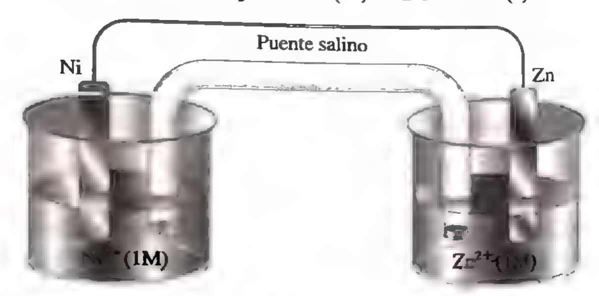
$$E^\circ_{neto} = E^\circ_{ox} + E^\circ_{red} = (+0.76\ V) + (+\ 0.34\ V) = 1.10\ V$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.6 Determinación del potencial de una media celda

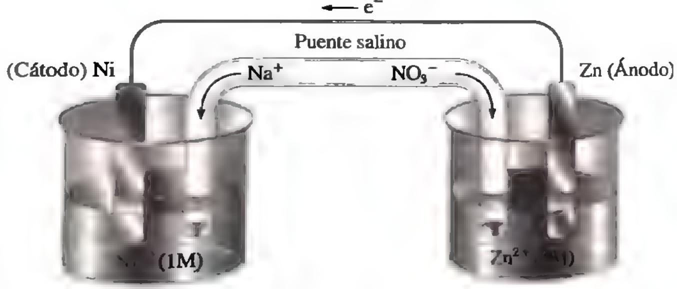
La celda que se ilustra en el dibujo que sigue genera un potencial de $E° = 0.51$ V en condiciones estándar a 25 °C. La reacción de celda neta es

$$Zn(s) + Ni^{2+}(ac, 1\ M) \longrightarrow Zn^{2+}(ac, 1\ M) + Ni(s)$$

(a) Determine cuál electrodo es el ánodo y cuál es el cátodo, (b) indique la dirección del flujo de electrones por fuera de la celda y complete el diagrama de la celda, y (c) calcule el potencial de media celda para $Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \rightarrow Ni(s)$.



Respuesta (a) El cinc es el ánodo, el níquel es el cátodo, (b) véase el dibujo, (c) −0.25 V



Explicación El electrodo en el que ocurre la oxidación es el ánodo. Puesto que el Zn(s) se oxida a Zn^{2+}(ac), el electrodo de Zn es el ánodo. En el electrodo de Ni se reducen iones níquel(II), así que éste es el cátodo.

Puesto que conocemos el potencial de la celda y el potencial de la media celda $Zn(s)/Zn^{2+}$(ac, 1 M), podemos calcular el valor de $E°$ para $Ni^{2+}(ac, 1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$.

$$
\begin{array}{lll}
Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- & E^\circ_{ox} = 0.76\ V\ (\text{ánodo}) \\
Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s) & E^\circ_{red} = ?\ V\ (\text{cátodo}) \\
\hline
Zn(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Ni(s) & E^\circ_{neto} = 0.51\ V
\end{array}
$$

Utilizando $E°_{neto} = E°_{ox} + E°_{red}$, despejamos $E°_{red}$.

$$E^\circ_{red} = E^\circ_{neto} - E^\circ_{ox} = 0.51\ V - 0.76\ V = -0.25\ V$$

A 25 °C, el valor de $E°$ para la semirreacción $Ni^{2+}(ac, 1\ M) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$ es de −0.25 V.

Práctica de resolución de problemas 18.6

Dado que la reacción de iones cobre(II) acuosos con hierro metálico tiene un valor de $E°$ de 0.78 V, ¿qué valor tiene $E°$ para la media celda $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\ e^-$?

$$Fe(s) + Cu^{2+}(ac, 1\ M) \longrightarrow Fe^{2+}(ac, 1\ M) + Cu(s)$$

$$E°_{neto} = +0.78\ V$$

18.5 USO DE POTENCIALES DE CELDA ESTÁNDAR

En la tabla 18.1 se resumen los resultados de un gran número de mediciones como las que acabamos de describir. Los valores de la tabla se denominan **potenciales de reducción estándar** porque son los potenciales que se medirían para una celda en la que una semirreacción *ocurriría como una reducción* al aparearse con el electrodo estándar de hidrógeno. Si una reacción ocurriría como una oxidación al aparearse con el electrodo estándar de hidrógeno, ello se indica asignando a su voltaje un signo negativo. Por ejemplo, ya vimos antes que la semirreacción de oxidación

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ e^-$$

tiene un potencial de media celda de +0.76 V ($E°_{ox} = +0.76$ V). Sin embargo, esta reacción aparece en la tabla 18.1 como la reducción

$$Zn^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) \qquad E°_{red} = -0.76\ V$$

y su potencial estándar tiene la misma magnitud pero el signo opuesto al de la reacción de oxidación. Siempre se cumple que si una semirreacción se escribe en la dirección inversa, hay que cambiar el signo del $E°$ correspondiente. Es decir, si cualquier semirreacción dada en la tabla 18.1 se escribe como una reacción de oxidación, el signo de $E°$ dado en la tabla deberá invertirse. He aquí algunos puntos importantes que debemos observar en la tabla 18.1:

1. *Cada una de las semirreacciones se escribe como una reducción.* Esto implica que la especie en el lado izquierdo de cada semirreacción es un *agente exidante* y la especie en el lado derecho es un *agente reductor*.
2. *Todas las semirreacciones dadas en la tabla pueden ocurrir en cualquier dirección.* Una sustancia dada puede reaccionar en el cátodo o en el ánodo, dependiendo de las condiciones. Ya vimos ejemplos en los que H_2 se oxida a H_3O^+ y en los que H_3O^+ se reduce a H_2 empleando diferentes reactivos.
3. *Cuanto más positivo sea el valor del potencial de reducción, $E°$, más fácilmente podrá reducirse la sustancia en el lado izquierdo de una semirreacción.* Si una sustancia es fácil de reducir, es un agente oxidante fuerte. (Recuerde que un agente oxidante debe reducirse cuando oxida otra cosa.) Así, $F_2(g)$ es el mejor agente oxidante de la tabla, y Li^+ es el peor agente oxidante de la tabla. Otros agentes oxidantes fuertes están en la parte superior izquierda de la tabla: H_2O_2(ac), PbO_2(s), MnO_4^-(ac), Au^{3+}(ac), Cl_2(g), $Cr_2O_7^{2-}$(ac) y O_2(g).
4. *Cuanto más negativo es el valor de potencial de reducción, $E°$, menos probable es que la reacción ocurra como una reducción, y más probable es que ocurra la reacción inversa (una oxidación).* Es decir, cuanto más bajamos en la tabla, mejor es la capacidad reductora del átomo, ion o molécula de la derecha. Así, Li(s) es el agente reductor más fuerte de la tabla y F^- es el agente reductor más débil de la tabla. Otros agentes reductores fuertes son los metales alcalinos y alcalinotérreos y el hidrógeno en la parte inferior derecha de la tabla.

TABLA 18.1 **Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C***

Media reacción de reducción		$E°$ (V)
$F_2(g) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ F^-(ac)$	+2.87
$H_2O_2(ac) + 2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 4\ H_2O(\ell)$	+1.77
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(ac) + 4\ H_3O^+(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow PbSO_4(s) + 6\ H_2O(\ell)$	+1.685
$MnO_4^-(ac) + 8\ H_3O^+(ac) + 5\ e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 12\ H_2O(\ell)$	+1.52
$Au^{3+}(ac) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Au(s)$	+1.50
$Cl_2(g) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Cl^-(ac)$	+1.360
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H_3O^+(ac) + 6\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 21\ H_2O(\ell)$	+1.33
$O_2(g) + 4\ H_3O^+(ac) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 6\ H_2O(\ell)$	+1.229
$Br_2(\ell) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Br^-(ac)$	+1.08
$NO_3^-(ac) + 4\ H_3O^+ + 3\ e^-$	$\longrightarrow NO(g) + 6\ H_2O$	+0.96
$OCl^-(ac) + H_2O(\ell) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Cl^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$	+0.89
$Hg^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Hg(\ell)$	+0.855
$Ag^+(ac) + e^-$	$\longrightarrow Ag(s)$	+0.80
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ Hg(\ell)$	+0.789
$Fe^{3+}(ac) + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	+0.771
$I_2(s) + 2\ e^-$	$\longrightarrow 2\ I^-(ac)$	+0.535
$O_2(g) + 2\ H_2O(\ell) + 4\ e^-$	$\longrightarrow 4\ OH^-(ac)$	+0.40
$Cu^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Cu(s)$	+0.337
$Sn^{4+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	+0.15
$2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$	0.00
$Sn^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$PbSO_4(s) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.356
$Cd^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Cd(s)$	−0.40
$Fe^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Zn^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Zn(s)$	−0.763
$2\ H_2O(\ell) + 2\ e^-$	$\longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$	−0.8277
$Al^{3+}(ac) + 3\ e^-$	$\longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Mg^{2+}(ac) + 2\ e^-$	$\longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^-$	$\longrightarrow Na(s)$	−2.714
$K^+(ac) + e^-$	$\longrightarrow K(s)$	−2.925
$Li^+(ac) + e^-$	$\longrightarrow Li(s)$	−3.045

Fuerza creciente de agentes oxidantes (↑)

Fuerza creciente de agentes reductores (↓)

*En volts (V) contra el electrodo estándar de hidrógeno.

5. *En condiciones estándar, cualquier especie a la izquierda en una semirreacción oxida cualquier especie a la derecha que esté más abajo en la tabla.* Por ejemplo, podemos predecir que Fe^{3+}(ac) oxidará a Al(s); $Br_2(\ell)$ oxidará a Mg(s); e incluso Na^+(ac) oxidará a Li(s). La reacción neta y el voltaje de celda se obtienen sumando las semirreacciones y sus voltajes; por ejemplo,

$$Br_2(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^-(ac) \qquad E°_{red} = 1.08\ V$$
$$Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ e^- \qquad E°_{ox} = 2.37\ V$$
$$Br_2(\ell) + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ Br^-(ac) \qquad E°_{neto} = 3.45\ V$$

6. *Los potenciales de los electrodos dependen de la naturaleza y la concentración de los reactivos y productos, pero no de la cantidad de cada uno que reacciona.* Esto implica que modificar los coeficientes estequiométricos de una media reacción no altera el valor de $E°$. Por ejemplo, la reducción de Fe^{3+} tiene un $E°$ de +0.771 V sea que la reacción se escriba así:

$$Fe^{3+}(ac, 1\ M) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac, 1\ M) \qquad E°_{red} = +0.771\ V$$

o así:

$$2\ Fe^{3+}(ac, 1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Fe^{2+}(ac, 1\ M) \qquad E°_{red} = +0.771\ V$$

Esta característica de los potenciales de media celda parece extraña al principio. Se debe a que un voltaje de media celda es energía por unidad de carga (1 volt = 1 joule/1 coulomb). Cuando una semirreacción se multiplica por algún número, tanto la energía como la carga se multiplican por ese número. Así, el cociente de energía entre carga (el voltaje) no cambia.

Utilizando las pautas anteriores y la tabla de potenciales de reducción estándar, hagamos algunas *predicciones* acerca de si una reacción ocurrirá o no, y verifiquemos luego nuestros resultados calculando $E°$.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.7 Predicción de reacciones redox

(a) ¿El aluminio metálico se disuelve en una solución 1 M de ion estaño(IV)? Si lo hace, ¿qué $E°$ tiene esa reacción?
(b) ¿Una solución 1 M de Cd^{2+} oxidará el Cu metálico? ¿Predice usted que ocurrirá esta reacción?

Respuesta (a) Sí, el valor de $E°$ es 1.81 V. (b) Esta reacción no ocurre.

Explicación

(a) Primero hay que encontrar en la tabla 18.1 las sustancias que reaccionan. Sn^{4+}(ac) está cerca de la mitad a la izquierda, mientras que Al(s) es el quinto desde abajo a la derecha. Puesto que Sn^{4+}(ac) está arriba de Al(s), predecimos que puede oxidar al aluminio y hacer que el metal se disuelva cuando los átomos de Al se conviertan en iones Al^{3+}. Para estar seguros, podemos sumar las reacciones de media celda para dar la ecuación balanceada. La suma de los potenciales de media celda da un $E°$ positivo, así que esta reacción favorece a los productos, como predijimos.

$$2\ [Al(s) \longrightarrow Al^{3+}(ac, 1\ M) + 3\ e^-] \qquad E°_{ox} = +1.66\ V \quad \text{(ánodo)}$$
$$3\ [Sn^{4+}(ac, 1\ M) + 2\ e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac, 1\ M)] \qquad E°_{red} = +0.15\ V \quad \text{(cátodo)}$$
$$2\ Al(s) + 3\ Sn^{4+}(ac, 1\ M) \longrightarrow 2\ Al^{3+}(ac, 1\ M) + 3\ Sn^{2+}(ac, 1\ M)$$
$$E°_{neto} = +1.81\ V$$

(b) La reacción entre Cd^{2+} y Cu se evalúa de la misma forma. Cd^{2+}(ac) está más o menos a las tres cuartas partes de la tabla 18.1 bajando por la izquierda, pero Cu(s) está a poco menos de la mitad bajando por la derecha. Por tanto, Cd^{2+}(ac) no es un agente oxidante lo bastante fuerte como para oxidar a Cu(s), y predecimos que no hay reacción. Al sumar los potenciales de media celda, obtenemos

$$Cu(s) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\ e^- \qquad E°_{ox} = -0.34\ V \quad \text{(ánodo)}$$
$$Cd^{2+} + 2\ e^- \longrightarrow Cd(s) \qquad E°_{red} = -0.40\ V \quad \text{(cátodo)}$$
$$Cd^{2+}(ac) + Cu(s) \longrightarrow Cd(s) + Cu^{2+}(ac) \qquad E°_{net} = -0.74\ V$$

El valor negativo de $E°$ indica que este proceso favorece a los reactivos y no forma cantidades apreciables de productos en condiciones estándar. Más bien, el cadmio metálico reduce a Cu^{2+} (el inverso de la reacción dada).

Práctica de resolución de problemas 18.7

Examine la tabla 18.1 y deduzca qué dos semirreacciones producirían el valor más grande de $E°_{neto}$. Escriba las dos semirreacciones y la reacción neta de la celda, y dé $E°$ para la reacción.

Ejercicio 18.5 Empleo de valores de $E°$

El transporte de sustancias químicas tiene gran importancia práctica. Suponga que tiene un gran volumen de una solución de cloruro de mercurio(II), $HgCl_2$, que debe transportar. Un conductor acerca un camión tanque de aluminio al muelle de carga. ¿Sería acertado cargar el camión con la solución? Explique con detalle su respuesta.

Los potenciales de reducción estándar pueden servir para explicar una molesta experiencia que muchos hemos tenido. ¿Alguna vez ha sentido dolor en sus dientes al tocar accidentalmente una obturación con un tenedor de acero inoxidable o un trozo de aluminio (Figura 18.9)? Un material común para la obturación de caries dentales es la amalgama: estaño y plata disueltos en mercurio para formar soluciones sólidas con las composiciones aproximadas Ag_2Hg_3, Ag_3Sn y Sn_xHg (donde x varía entre 7 y 9). Todos éstos pueden sufrir reacciones electroquímicas; por ejemplo,

$$3\,Hg_2^{2+}(ac) + 4\,Ag(s) + 6\,e^- \longrightarrow 2\,Ag_2Hg_3(s) \qquad E°_{red} = +0.85\ V$$

$$Sn^{2+}(ac) + 3\,Ag(s) + 2\,e^- \longrightarrow Ag_3Sn(s) \qquad E°_{red} = -0.05\ V$$

Los valores de $E°$ de la tabla 18.1 indican que tanto el hierro como el aluminio tienen potenciales de reducción mucho más negativos y por tanto son agentes reductores mucho mejores que cualesquiera de las soluciones sólidas. Si un trozo de hierro o aluminio entra en contacto con una obturación dental, la saliva y el tejido de las encías pueden actuar como puente salino, y se crea una celda electroquímica. El hierro o el aluminio dona electrones y produce una pequeña corriente eléctrica que hace que los nervios del diente se alteren.

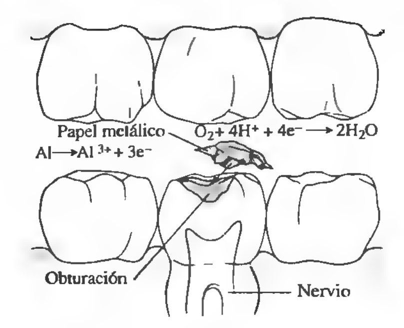


Figura 18.9 Celda voltaica dental. Casi siempre sentimos dolor al tocar accidentalmente un metal activo como un trozo de papel de aluminio con los materiales de obturación metálicos que suelen usarse en odontología. El metal activo libera electrones que fluyen hacia el material de amalgama donde el oxígeno se reduce a agua. Si el flujo de electrones encuentra una terminación nerviosa, el dolor, aunque de corta duración, puede ser muy intenso.

Ejercicio 18.6 Predicción de reacciones redox al emplear valores de $E°$

Considere las siguientes semirreacciones:

Semirreacción	$E°$ (V)
$Cl_2(g) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Cl^-(ac)$	+1.36
$I_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,I^-(ac)$	+0.535
$Pb^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$V^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow V(s)$	−1.18

(a) ¿Cuál es el agente oxidante más débil?
(b) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte?
(c) ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?
(d) ¿Cuál es el agente reductor más débil?
(e) ¿Pb(s) reduce $V^{2+}(ac)$ a V(s)?
(f) ¿$I_2(g)$ oxida $Cl^-(ac)$ a $Cl_2(g)$?
(g) Nombre las moléculas o iones que pueden ser reducidos por Pb(s).

PRÁCTICA QUÍMICA

Cómo eliminar fácilmente el deslustre

Los cubiertos de plata se opacan cuando se exponen al aire, porque este metal reacciona con el sulfuro de hidrógeno gaseoso del aire para formar una delgada capa de sulfuro de plata negro, Ag_2S. Podemos eliminar químicamente el deslustre de los cubiertos y otros utensilios de plata al emplear una solución de bicarbonato de sodio y un poco de papel de aluminio. La limpieza de la plata es un proceso electroquímico en el que electrones se desplazan de los átomos de aluminio hacia los iones plata del deslustre, reduciendo los iones a átomos de plata mientras los átomos de aluminio se oxidan a iones aluminio. El bicarbonato de sodio proporciona una solución iónica conductora para el flujo de electrones y también ayuda a quitar la capa de óxido de la superficie del papel de aluminio.

Consiga una cuba grande. Coloque en ella de 1 a 2 litros de agua. Añada de 7 a 8 cucharadas de bicarbonato. Caliente la solución, pero sin dejar que entre en ebullición. Coloque un poco de papel de aluminio en el fondo de la cuba y ponga los cubiertos deslustrados sobre el papel de aluminio. Asegúrese que el agua cubra los cubiertos. Caliente el agua casi hasta la ebullición. Después de unos cuantos minutos saque los cubiertos y enjuáguelos con agua corriente.

Este método para limpiar la plata es mejor que pulirla, porque el pulimento elimina el sulfuro junto con la plata que contiene; en cambio, el proceso aquí descrito restaura a la superficie la plata del deslustre. Si tiene moldes para tarta, cubas o recipientes de aluminio, puede usarlos como recipientes o como fuente de este metal. Tal vez haya visto en la televisión anuncios de aparatos para eliminar el deslustre de la plata. Tales dispositivos no son mucho más que un trozo de aluminio y un poco de sal. ¿Pagaría usted 19.95 dólares (más gastos de envío) por lo anunciado, después de realizar este sencillo experimento?

Antes de dejar el tema de la tabla 18.1, considere otra vez la tabla 4.5 (⇐ *pág. 167*). Esta serie de actividad de los metales y la tabla 18.1 tienen mucho en común; por ejemplo, contienen muchos de los mismos elementos. Sin embargo, si pone atención verá que el metal más activo, el litio, de la tabla 4.5 está hasta abajo en la tabla 18.1. La razón es que la tabla 18.1 está ordenada por *potencial de reducción*, y el litio es el que menor tendencia tiene a reducirse. La tabla 4.5, en cambio, enumera los metales según su actividad, es decir, su tendencia a oxidarse. Puesto que la oxidación es lo opuesto a la reducción, es razonable que el litio esté en posiciones opuestas en las dos tablas.

Ejercicio 18.7 Predicción de valores de $E°$

Los dos elementos a ambos lados del hidrógeno en la tabla 4.5 no aparecen en la tabla 18.1. Indique dónde estarían en la tabla 18.1 y, con base en valores de la tabla, estime sus potenciales de reducción, de sus iones positivos a los átomos metálicos.

18.6 $E°$ Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS

El signo de $E°$ indica si una reacción redox favorece a los productos ($E°$ positivo) o a los reactivos ($E°$ negativo). Ésta es otra forma de decidir si una reacción favorece a los productos: el cambio de energía libre de Gibbs estándar, $\Delta G°$, debe ser negativo (⇐ *pág. 282*). Puesto que tanto $E°$ como $\Delta G°$ nos dicen algo acerca de si una reacción ocurrirá o no, no deberá sorprendernos que exista una relación entre ellos.

Lo de "libre" en "energía libre de Gibbs" indica que es energía disponible para realizar trabajo. La energía disponible de una celda para efectuar trabajo eléctrico puede calcularse multiplicando la cantidad de carga eléctrica transferida por el voltaje de la celda, $E°$. La cantidad de carga está dada por el número de moles de electrones transferidos en la reacción global, n, multiplicado por el número de coulombs por mol de electrones.

En el resto del capítulo, usaremos $E°$ para la reacción global, en lugar de $E°_{neto}$.

$$\text{Cantidad de carga} = \text{moles de electrones} \times \text{coulombs por mol de electrones}$$

$$\text{Carga de 1 mol de electrones} = \left(\frac{1.6022 \times 10^{-19}\ \text{C}}{\text{electrón}}\right)\left(\frac{6.022046 \times 10^{23}\ \text{electrones}}{\text{mol}}\right)$$
$$= 9.6485 \times 10^{4}\ \text{C/mol}$$

La cantidad 9.6485×10^4 C/mol de electrones (que suele redondearse a 96,500 C/mol de electrones) recibe el nombre de **constante de Faraday** (F) en honor de Michael Faraday, quien fue el primero en explorar los aspectos cualitativos de la electroquímica.

El trabajo eléctrico que una celda puede efectuar es igual a la constante de Faraday multiplicada por el número de moles de electrones transferidos y por el voltaje de celda.

$$\text{Trabajo eléctrico} = nFE^\circ$$

Observe que, a diferencia del voltaje de celda, el trabajo eléctrico que una celda puede efectuar *sí* depende de la cantidad de reactivos en la reacción de la celda. Mayor cantidad de reactivos significa más moles de electrones transferidos y por tanto más trabajo. Si igualamos el trabajo eléctrico de una celda en condiciones estándar con ΔG°, obtenemos

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

El signo negativo en el miembro derecho de la ecuación se explica por el hecho de que ΔG° siempre es negativo para un proceso que favorece a los productos, pero E° siempre es positivo para un proceso así. Por tanto, deben tener signos opuestos.

Con esta ecuación podemos calcular ΔG° para la celda Cu^{2+}/Zn. Esto representa el máximo de trabajo que la celda puede efectuar. La reacción es

$$Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac) \qquad E^\circ = +1.10\ \text{V}$$

así que se transfieren 2 mol de electrones por mol de cobre que se reduce. El cambio de energía libre de Gibbs cuando se consume esta cantidad de reactivos es

$$\Delta G^\circ = -(2\ \text{electrones transferidos})\left(\frac{9.65 \times 10^4\ \text{C}}{\text{mol e}^-}\right)\left(\frac{1\ \text{J}}{1\ \text{V} \times 1\ \text{C}}\right)\left(\frac{1\ \text{kJ}}{10^3\ \text{J}}\right)(1.10\ \text{V})$$
$$= -212\ \text{kJ}$$

Observe que los 2 mol de electrones transferidos provienen de las medias reacciones.

Ejercicio 18.8 La relación entre E° y ΔG°

Use potenciales de media celda para calcular E° y luego ΔG° para la siguiente reacción. ¿La reacción favorece a los productos en el sentido en que se escribió?

$$Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow Zn(s) + 2\ H_3O^+(ac)$$

18.7 BATERÍAS COMUNES

Las celdas voltaicas incluyen las cómodas fuentes portátiles de energía que llamamos *baterías*. Algunas baterías, como las de linterna comunes, consisten en una sola celda, mientras que otras, como las de automóvil, contienen varias celdas. Las baterías pueden clasificarse como primarias o secundarias dependiendo de si las reacciones en el ánodo y el cátodo se pueden revertir fácilmente o no. En una **batería primaria**, las reacciones electroquímicas no pueden revertirse fácilmente, así que cuando los reactivos se han consumido la batería está "muerta" y debe desecharse. Una

batería secundaria (a veces llamada acumulador o batería recargable), en cambio, utiliza una reacción electroquímica que se puede revertir, y la batería puede recargarse.

Baterías primarias

Durante mucho tiempo la "pila seca", inventada por Georges Leclanché en 1866, fue la principal fuente de energía para linternas y juguetes. El recipiente de la pila seca es de cinc, y actúa como ánodo. El cinc se separa de las demás sustancias con un forro de papel poroso (Figura 18.10) que funciona como puente salino. En el centro de la pila seca hay un cátodo de grafito, no reactivo, insertado en una mezcla húmeda de cloruro de amonio (NH_4Cl), cloruro de cinc ($ZnCl_2$) y dióxido de manganeso (MnO_2). A medida que los electrones fluyen de la pila a través de la bombilla de una linterna, por ejemplo, el cinc se oxida

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\ e^- \qquad \text{(ánodo, oxidación)}$$

y los iones amonio se reducen.

$$2\ NH_4^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ NH_3(g) + H_2(g) \qquad \text{(cátodo, reducción)}$$

El amoniaco que se forma reacciona con iones cinc para formar un ion complejo cinc-amoniaco; esta reacción evita la acumulación de amoniaco gaseoso.

$$Zn^{2+}(ac) + 2\ NH_3(g) \longrightarrow [Zn(NH_3)_2]^{2+}(ac)$$

Figura 18.10 **La pila seca de LeClanché.** Esta pila consiste en un ánodo de cinc (el recipiente de la batería), un cátodo de grafito y un electrólito que es una pasta húmeda de NH_4Cl, $ZnCl_2$ y MnO_2.

El hidrógeno que se produce es oxidado por el MnO_2 de la pila. Así, el hidrógeno gaseoso no se acumula.

$$H_2(g) + 2\ MnO_2(s) \longrightarrow Mn_2O_3(s) + H_2O(\ell)$$

Todas estas reacciones originan el siguiente proceso neto, que produce 1.5 V.

$$2\ MnO_2(s) + 2\ NH_4^+(ac) + Zn(s) \longrightarrow Mn_2O_3(s) + H_2O(\ell) + [Zn(NH_3)_2]^{2+}(ac)$$

Esta batería tiene dos desventajas principales. Primera, si la corriente se extrae rápidamente, los gases NH_3 y H_2 que se producen en la reacción de reducción no pueden reaccionar con velocidad suficiente con el Zn^{2+} y el MnO_2. El resultado es que el voltaje de la celda decae rápidamente, aunque puede restaurarse si se deja reposar la batería durante un tiempo. Segunda, hay una reacción directa lenta entre el electrodo de cinc y los iones amonio aun cuando no se esté extrayendo corriente, por lo que las pilas secas almacenadas se agotan en forma gradual y no duran mucho tiempo almacenadas. Puesto que la velocidad de casi todas las reacciones químicas disminuye al bajar la temperatura, la vida en el almacén de una pila seca puede duplicarse o triplicarse guardándola a unos 4 °C en un refrigerador.

Algunos de los problemas de la pila seca se superan en la batería alcalina, más costosa. Una *batería alcalina*, que produce 1.54 V, también utiliza la oxidación del cinc como reacción en el ánodo, pero en condiciones alcalinas ($pH > 7$).

$$Zn(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow ZnO(ac) + H_2O(\ell) + 2\ e^- \qquad \text{(ánodo, oxidación)}$$

Los electrones que pasan por el circuito externo se consumen por la reducción del dióxido de manganeso en el cátodo.

$$MnO_2(s) + H_2O(\ell) + e^- \longrightarrow MnO(OH)(s) + OH^-(ac) \qquad \text{(cátodo, reducción)}$$

En contraste con la pila seca de Leclanché, en la batería alcalina no se forman gases, y el voltaje no decae cuando la carga de corriente es elevada.

En la *batería de mercurio* (Figura 18.11) la oxidación de cinc es una vez más la reacción en el ánodo, pero la reacción en el cátodo es la reducción de óxido de mercurio(II) (pág. 844).

Retrato de un científico • *Wilson Greatbatch (1919–)*

Wilson Greatbatch nació en Buffalo, Nueva York, estudió ingeniería eléctrica y trabajó en los Cornell Aeronautical Labs a principios de la década de 1950. Enseñó ingeniería eléctrica en la University of Buffalo y tiempo después fue gerente de una compañía de instrumentos eléctricos. A principios de la década de 1960, a Greatbatch se le ocurrió que una batería podría ayudar a un corazón enfermo a seguir bombeando la sangre. Tal batería tendría que colocarse bajo la piel del paciente cerca del corazón, con electrodos implantados en éste. Su relato, en sus propias palabras, es fascinante:

Renuncié a mis empleos y con dos mil dólares me encerré en el granero detrás de mi casa y construí 50 marcapasos en dos años. Comencé a visitar a todos los doctores de Buffalo especializados en este campo, pero los resultados siempre fueron negativos. Me contestaban: es que toda esta gente va a morir en un año, no se puede hacer mucho por ellos; ¿por qué no mejor trabaja en mi proyecto?

Marcapasos cardiaco. Los objetos circulares son baterías de litio. *(Martin M. Rotker)*

Cuando abordé al doctor Shardack con mi idea del marcapasos, por fin encontré a alguien que pensaba que tenía posibilidades. Me lanzó una mirada un tanto rara, se paseó por el cuarto un par de veces, y dijo: "¿Sabe qué? Si puede hacerlo podría salvar mil vidas al año".

Cuando un equipo médico implantó el primer marcapasos, surgió un problema importante.

Después de los primeros diez años, no lográbamos que los marcapasos duraran más de uno o dos años, dos años en promedio, y lo que siempre fallaba era la batería. No se agotaba simplemente, sino que fallaba. El cuerpo humano es un entorno muy hostil; peor que el espacio, peor que el fondo del mar. Todo debe funcionar en un entorno cálido de agua salada. Los primeros marcapasos no podían ser sellados herméticamente, y la batería simplemente no cumplía con su cometido. Después de diez años la batería surgió como un mecanismo primario de fallas, así que comenzamos a buscar nuevas fuentes de poder. Examinamos fuentes nucleares, fuentes biológicas, la posibilidad de que el cuerpo produjera su propia electriciad, investigamos las baterías recargables y las de mercurio mejoradas. Y por fin dimos con esta batería de litio, que ha revolucionado el negocio de los marcapasos. Los médicos me han comentado que la introducción de la batería de litio fue más importante que la invención del marcapasos mismo.

Fuente: The World of Chemistry Videotape series, (Programa 15) "The Busy Electron".

Figura 18.11 La batería de mercurio. El agente reductor es cinc y el agente oxidante es óxido de mercurio(II).

Figura 18.12 La batería de litio. La batería de litio tiene muchos usos en los que se desea una elevada densidad energética. *(George Semple)*

$$HgO(s) + H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow Hg(\ell) + 2\ OH^-(ac)$$

El HgO, mezclado con grafito, está en un polvo muy compacto separado de un electrólito de KOH y del cinc por una barrera de papel húmedo o plástico poroso que funciona como puente salino. El voltaje de esta batería es de aproximadamente 1.35 V. Las baterías de mercurio se usan en calculadoras, relojes, aparatos para la sordera, cámaras y otros dispositivos en los que el tamaño pequeño es una ventaja. Sin embargo, el mercurio y sus compuestos son tóxicos, y si simplemente se tiran a la basura, pueden causar problemas ambientales como la contaminación de las aguas freáticas y hasta vapores de mercurio en la atmósfera.

Las baterías de mercurio están selladas herméticamente (para evitar la fuga de mercurio) y nunca deben calentarse. El calentamiento incrementa la presión de los vapores dentro de la batería y ésta podría hacer explosión.

La *batería de litio* (Figura 18.12) es muy solicitada, principalmente por su poco peso. En lugar de cinc (densidad = 7.14 g/cm^3) como material del ánodo, se usa litio (densidad = 0.534 g/cm^3). Dado que el litio es un agente reductor muy fuerte en comparación con el cinc (véase la Tabla 18.1), la batería tiene un voltaje muy alto (3.4 V por celda). Por la baja densidad del litio, puede obtenerse una gran cantidad de energía de un paquete muy ligero. Algunas baterías de litio usan MnO_2 como oxidante; otras, como las de algunos marcapasos, usan compuestos exóticos como el cloruro de sulfurilo ($SOCl_2$), cuya reacción en el cátodo es

El litio es el menos denso de todos los elementos no gaseosos.

$$2\ SOCl_2(\ell) + 4\ e^- \longrightarrow 4\ Cl^-(ac) + S(s) + SO_2(g)$$

Baterías secundarias

Las baterías secundarias son recargables porque, cuando se descargan, los productos de la oxidación permanecen en el ánodo y los de la reducción en el cátodo. Por ello, si se invierte la dirección del flujo de electrones, podrán revertirse las reacciones en el cátodo y el ánodo, y regenerarse los reactivos. En condiciones favorables, las baterías secundarias pueden descargarse y recargarse cientos de miles de veces. Las baterías de automóvil y las de níquel-cadmio son ejemplos de baterías secundarias.

La batería de automóvil tan popular, conocida también como acumulador de plomo, es una batería secundaria que consta de seis celdas, cada una de las cuales contiene electrodos de plomo porosos y electrodos de óxido de plomo(IV) sumergidos en ácido sulfúrico acuoso (Figura 18.13). Mientras esta batería produce una corriente eléctrica, el plomo metálico se oxida a sulfato de plomo en el ánodo, y el óxido

Gaston Planté presentó la batería de plomo-ácido a la Academia Francesa de Ciencias en 1860.

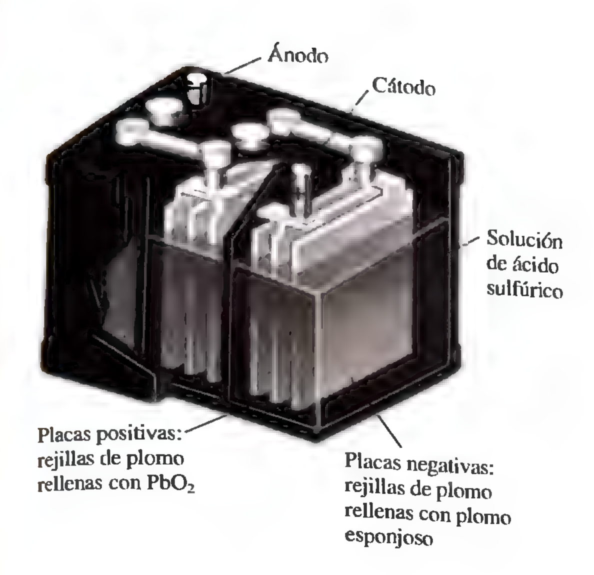


Figura 18.13 **La batería-acumulador de plomo.** Los gases hidrógeno y oxígeno de la reducción y oxidación del agua (ver texto) se pueden concentrar en el área arriba de los electrodos cuando la batería se carga excesivamente. Una chispa causada por un corto entre dos placas adyacentes puede causar una explosión. Incluso algunas baterías modernas selladas han llegado a hacer explosión.

de plomo(IV) se reduce a sulfato de plomo en el cátodo. A continuación se dan las semirreacciones, junto con los potenciales de celda estándar. Observe que la reacción en el ánodo es el inverso de la reacción de reducción del $PbSO_4$, por lo que se invierte el signo de su potencial de celda estándar.

$$Pb(s) + HSO_4^-(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow PbSO_4(s) + H_3O^+(ac) + 2\,e^- \qquad E° = 0.356 \text{ V (reacción anódica)}$$

$$PbO_2(s) + 3\,H_3O^+(ac) + HSO_4^-(ac) + 2\,e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 5\,H_2O(\ell) \qquad E° = +1.685 \text{ V (reacción catódica)}$$

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\,H_3O^+(ac) + 2\,HSO_4^-(ac) \longrightarrow 2\,PbSO_4(s) + 4\,H_2O(\ell) \qquad E°_{celda} = +2.041 \text{ V}$$

El voltaje combinado de las seis celdas de una batería de automóvil típica es de 12 V.

Durante la descarga se consume ácido sulfúrico en las reacciones tanto del ánodo como del cátodo, y esto hace que baje la concentración de ese electrólito. Antes de la introducción de las baterías para automóvil selladas modernas, solía medirse la densidad de este ácido para conocer el estado de carga de la batería. A medida que el ácido sulfúrico se consume en ambos electrodos, su concentración en la solución disminuye. Puesto que el ácido sulfúrico es más denso que el agua, la densidad del ácido de la batería disminuye a medida que se va descargando la batería. Así, cuanto más baja es la densidad, más baja es la carga de la misma. Hoy en día es casi imposible medir la densidad del ácido de una batería, porque el fabricante sella bien las celdas.

Para entender por qué una batería así es recargable, consideremos que el sulfato de plomo que se forma en ambos electrodos es un compuesto insoluble que en su mayor parte se *queda en la superficie del electrodo*. Esto hace que esté disponible para reaccionar y permite revertir las reacciones de los electrodos al recargar la batería. Examine las reacciones anteriores y suponga que ocurren en la dirección opuesta. El sulfato de plomo sería reactivo en ambos electrodos. Para recargar una batería secundaria se conecta una fuente de corriente eléctrica continua de modo que los electrones tengan que fluir en la dirección opuesta a la que fluían cuando se estaba descargando la batería. Esto hace que la reacción global se revierta y genere los reactivos

que originalmente produjeron el voltaje y la corriente de la batería. En el caso del acumulador de plomo, la reacción global es

$$Pb(s) + PbO_2(s) + 2\ HSO_4^-(ac) + 2\ H_3O^+(ac) \underset{\text{carga (requiere electricidad)}}{\overset{\text{(genera electricidad) descarga}}{\rightleftarrows}} 2\ PbSO_4(s) + 4\ H_2O(\ell)$$

La carga normal de un acumulador ocurre cuando trabaja el motor del automóvil. Además de invertir la reacción global de la batería, la carga reduce un poco de agua en el cátodo y oxida un poco de ella en el ánodo.

Reducción del agua:

$$4\ H_2O(\ell) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2(g) + 4\ OH^-(ac)$$

Oxidación del agua:

$$6\ H_2O(\ell) \longrightarrow O_2 + 4\ H_3O^+(ac) + 4\ e^-$$

Estas reacciones producen una mezcla de hidrógeno y oxígeno dentro de la batería. Si una chispa enciende accidentalmente esta mezcla, puede hacer explosión, por lo que nunca debe acercarse una chispa ni una flama abierta a un acumulador de plomo, aunque esté sellado.

Figura 18.14 **Baterías de níquel-cadmio (nicad).** *(C. D. Winters)*

La carga rápida de un acumulador de plomo, ya sea al conducir el automóvil o al usar un cargador, a menudo hace que se formen cristales alargados de plomo y óxido de plomo en las superficies de los electrodos. Tales cristales pueden crecer entre los electrodos y causar cortocircuitos internos. Por lo regular, cuando esto sucede se dice que la batería está "muerta"; no se puede recargar y es preciso reemplazarla. Si el volumen de ácido baja, las superficies de los electrodos se secan y la batería no se carga debidamente. El resultado es también una batería muerta.

El acumulador de plomo es relativamente económico, confiable y sencillo, y dura un tiempo aceptable. Su principal defecto es que es muy pesado. Una batería de automóvil típica contiene entre 15 y 20 kg de plomo, necesarios para producir el gran número de electrones que se requieren para arrancar el motor del automóvil, sobre todo en una mañana fría. (Recuerde que el número de electrones que una batería puede desplazar desde el ánodo hasta el cátodo es proporcional a la cantidad de reactivos.) Otro problema de las baterías de plomo es que éste puede contaminar el aire y las aguas freáticas, y posiblemente causar envenenamiento (⇐ ***pág. 733***). Las baterías de automóvil deben ser recicladas por compañías equipadas con las medidas necesarias para proteger el medio ambiente.

Los usuarios de baterías nicad deben seguir al pie de la letra las recomendaciones del fabricante para recargarlas, a fin de prolongar al máximo la vida de las mismas.

Las baterías de níquel-cadmio ("nicad") son otro tipo muy usado de baterías secundarias. Las baterías nicad son ligeras, pueden ser muy pequeñas y producen un voltaje constante hasta que se descargan totalmente, lo que las hace útiles en aparatos inalámbricos, cámaras grabadoras de vídeo, radios portátiles y otras aplicaciones (Figura 18.14). Un defecto de estas baterías es su "memoria" de descarga; es decir, si la batería se usa repetidamente durante un tiempo corto y luego se recarga, desarrolla una tendencia a necesitar recargarse después de un uso corto. Obviamente, esto causa problemas si se requiere la carga total de la batería.

Las baterías nicad se pueden recargar porque los productos de la reacción son hidróxidos insolubles que permanecen en las superficies de los electrodos. La reacción en el ánodo durante el ciclo de descarga es la oxidación de cadmio, y la reacción en el cátodo es la reducción del compuesto de níquel NiO(OH).

$$Cd(s) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ e^- \qquad \text{(reacción en el ánodo)}$$

$$2\ [NiO(OH)(s) + H_2O(\ell) + e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + OH^-(ac)] \qquad \text{(reacción en el cátodo)}$$

$$Cd(s) + 2\ NiO(OH)(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Ni(OH)_2(s)$$

Al igual que con las baterías de mercurio, hay que tener cuidado al disponer de las baterías nicad agotadas a causa de la toxicidad del cadmio y sus compuestos. Es probable que tales baterías pronto sean reemplazadas por otras con características similares pero menos perjudiciales para el entorno.

La batería secundaria nueva más prometedora es la de *ion litio*. Estas baterías aprovechan la baja densidad del litio metálico y la gran fuerza reductora de ese metal (Tabla 18.1). El electrodo en el que ocurre la oxidación está hecho de litio metálico mezclado con un polímero de carbono conductor. El polímero tiene diminutos espacios en su estructura que pueden contener los átomos de litio y los iones de litio que se forman por la reacción de oxidación.

$$\text{Li (en polímero)} \longrightarrow \text{Li}^+ \text{(en polímero)} + e^- \qquad \text{(reacción de oxidación)}$$

El electrodo en el que ocurre la reducción en la batería litio-ion también contiene litio, pero dentro de la red de un óxido metálico como CoO_2. Esta red de óxido, como el electrodo de polímero de carbono, tiene pequeños espacios que pueden dar cabida a iones Li^+. La reacción de reducción es

$$Li^+(\text{en } CoO_2) + e^- + CoO_2 \longrightarrow LiCoO_2$$

Las baterías de ion litio generan una gran cantidad de energía por peso, pueden recargarse cientos de veces y, a diferencia de las baterías nicad, no presentan un efecto de memoria. Por todas estas características deseables, las baterías de ion litio se usan en teléfonos celulares, computadoras portátiles y cámaras. En el futuro, las baterías de ion litio podrán usarse también en vehículos eléctricos por su bajo peso y alta densidad energética (véase La química en las noticias).

Ejercicio 18.9 **Recargado de una batería nicad**

Escriba las reacciones que ocurren en los electrodos cuando se recarga una batería nicad; identifique las reacciones en el ánodo y en el cátodo.

Ejercicio 18.10 **Baterías de emergencia**

Usted se encuentra en una isla, no tiene forma de salir de ella y necesita avisar dónde está para recibir ayuda. Tiene un radiotransmisor de baterías de plomo, pero están descargadas. Hay una alberca cerca y encuentra un tanque de cloro gaseoso y unos tramos de tubo de plástico que resiste la fuerza oxidante del cloro. Invente una batería que podría servir para operar el radio, utilizando estos materiales.

18.8 CELDAS DE COMBUSTIBLE

Una **celda de combustible** es una celda electroquímica, pero, a diferencia de una batería, sus reactivos se alimentan continuamente desde un depósito externo. La celda de combustible más conocida es la de hidrógeno-oxígeno (Figura 18.15) empleada en los programas Gemini, Apolo y Transbordador Espacial. La reacción neta de la

(El texto continúa en la pag. 849.)

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

Baterías para automóviles eléctricos

¡Los automóviles eléctricos son una realidad! General Motors y otros fabricantes han comenzado a vender automóviles eléctricos en varias partes de Estados Unidos. Estos autos, los primeros vehículos eléctricos para carretera que se producen en masa para el mercado de consumo desde principios del siglo XX, representan muchos avances tecnológicos. Todavía les falta un ingrediente clave que tal vez sea el más importante para lograr aceptación: una batería ligera que pueda recargarse rápidamente y que almacene suficiente energía para que el automóvil pueda recorrer 160 km o más. Semejante sistema de potencia haría a los vehículos eléctricos mucho más atractivos.

Se están desarrollando varias baterías que se espera tengan estas características. Una de ellas está siendo desarrollada por Energy Conversion Devices de Troy, Michigan, subvencionado por el U.S. Advanced Battery Consortium, fundado por el Departamento de Energía de Estados Unidos, los tres principales fabricantes de automóviles de Estados Unidos y el Electric Power Research Institute. Esta batería, llamada Ovonic, tiene un electrodo negativo hecho de níquel aleado con varios otros metales —vanadio, titanio, circonio y cromo— en lugar de un electrodo de metal puro como es común. Las reacciones de media celda para esta batería son

$$MH(s) + OH^-(ac) \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} M(s) + H_2O(\ell) + e^-$$

$$NiOOH(s) + H_2O(\ell) + e^- \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} Ni(OH)_2(s) + OH^-(ac)$$

MH(s) representa un hidruro de metal similar a los empleados para almacenar hidrógeno en otras aplicaciones. La cantidad de hidrógeno que se puede absorber en este electrodo determina el número de electrones que la batería puede suministrar al descargarse, y por tanto la capacidad de almacenamiento de energía de la batería. El electrodo de hidruro metálico tiene la ventaja de ser metálico y por tanto de conducir la electricidad; en muchas otras baterías se forman óxidos metálicos, que no conducen la electricidad, en la superficie de los electrodos, lo que reduce el número de veces que es posible recargar la batería.

Bajo el cofre del automóvil eléctrico GM. Los nuevos automóviles eléctricos tienen muchos más cables que los autos actuales. En lugar del motor de gasolina hay uno o más motores eléctricos. En lugar de un tanque de combustible, hay baterías. *(Courtesy General Motors Corporation)*

Cada componente del ánodo de aleación metálica juega un papel en el excelente desempeño de la batería. El vanadio, titanio y circonio están en la aleación porque absorben fácilmente el hidrógeno. Para que la batería de hidruro metálico sea eficaz, la fuerza de los enlaces de los átomos de metal y de hidrógeno debe ser la apropiada, entre 25 y 50 kJ/mol. Si es demasiado baja, el cargado liberará hidrógeno como $H_2(g)$ en lugar de incorporar átomos de hidrógeno en los huecos de la red cristalina del metal. Si los enlaces metal-hidrógeno son demasiado fuertes, el metal del electrodo se oxidará en lugar de los átomos de hidrógeno, y la batería no podrá descargarse debidamente. La aleación de los otros metales con el níquel permite ajustar cuidadosamente la fuerza de los enlaces con el hidrógeno para obtener una eficiencia máxima. El cromo limita la corrosión del vanadio en la aleación, y tanto el circonio como el cromo afectan la estructura de la aleación y producen una gran área superficial que acelera las reacciones en la celda y por tanto permite producir alta energía.

El electrodo de hidruro metálico consiste en un metal amorfo. Sus átomos están en una estructura irregular y desordenada en lugar del acomodo ordenado y cristalino de la mayor parte de los metales. Este desorden incrementa la capacidad para almacenar hidrógeno y acelera las reacciones en los electrodos. Según el vocero de Energy Conversion Devices, Stanford R. Ovshinsky, el uso de un material amorfo es un "enfoque fundamentalmente diferente" en el diseño de baterías. La compañía asegura que la batería puede cargarse en 15 min y aguanta más de 1000 ciclos de carga-descarga, lo que se traduce a una vida de 10 años y más de 100,000 millas de recorrido en un automóvil.

En Minnesota, la 3M Company está desarrollando asiduamente una batería de ion litio para vehículos eléctricos con una subvención del U.S. Advanced Battery Consortium. La batería de ion litio aprovecha la baja densidad (y alto contenido energético) del litio. Los acumuladores de plomo convencionales producen unos 35 watts-hora/kg, pero una batería de ion litio puede producir hasta 200 watts-hora/kg. Esta energía es suficiente para que un vehículo eléctrico pueda transportar a sus pasajeros unos 500 km antes de que sea necesario recargar la batería, lo que es comparable con los vehículos de gasolina. Esta posibilidad de una batería de alta energía y poco peso también ha interesado a la Hydro-Quebec, una compañía de electricidad en Montreal, que investiga activamente el diseño para una batería de ion litio. Estas baterías de poco peso tendrán la ventaja obvia de reducir el peso total del vehículo, lo que permite tener un alcance mayor entre cargas o bien transportar más pasajeros.

Fuente: Wall Street Journal, 9 de abril de 1993, pág. B5; Science, vol. 260, 9 de abril de 1993, pág. 176; y www.calstart.org (enero de 1997).

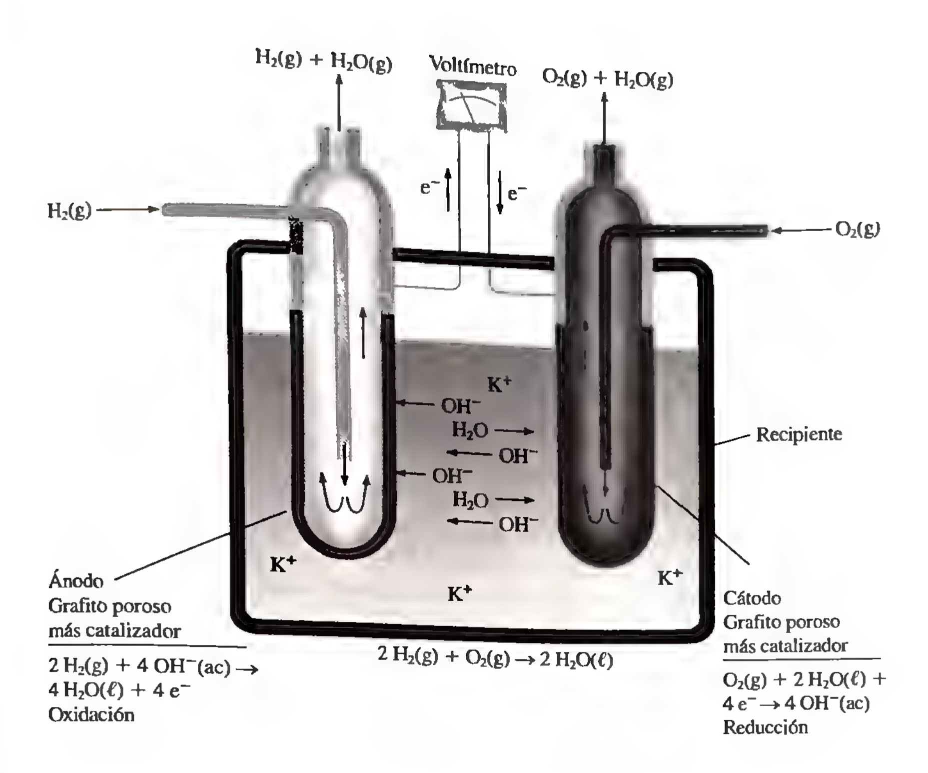


Figura 18.15 **Celda de combustible H2/O2** La cámara del ánodo oxida H_2. La cámara del cátodo reduce O_2. El agua que se produce a menudo se purifica para beberse.

celda es simplemente la oxidación de hidrógeno para dar agua. Si una chispa enciende una mezcla de hidrógeno y oxígeno, se libera energía abruptamente en una explosión violenta. En una malla de platino que actúa como catalizador, estos gases reaccionan a temperatura ambiente y calientan lentamente la superficie catalítica hasta la incandescencia. En una celda de combustible, se hace que el oxígeno y el hidrógeno reaccionen de tal manera que la energía se produzca como corriente eléctrica. Una corriente de H_2 gaseoso se bombea hacia el compartimento del ánodo de la celda, y se alimenta O_2 gaseoso puro al cátodo. La celda contiene KOH concentrado, así que las reacciones son

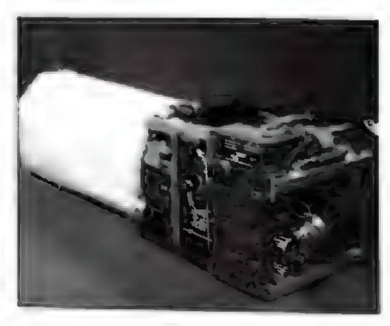
$$2\,H_2(g) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow 4\,H_2O(\ell) + 4\,e^- \qquad \text{(ánodo, oxidación)}$$

$$O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac) \qquad \text{(cátodo, reducción)}$$

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(\ell) \qquad (E = 0.9\text{ V de 70 a 140 °C})$$

Los electrones que las moléculas de hidrógeno pierden en el ánodo salen de la celda de combustible, pasan por un circuito, y regresan al cátodo, donde el oxígeno se reduce. Este flujo de electrones satisface las necesidades de electricidad de la nave, o lo que sea que esté conectado a la celda de combustible. El agua producida en la celda se puede purificar y beber.

A causa de su bajo peso y gran eficiencia en comparación con las baterías, las celdas de combustible han sido valiosas en el programa espacial. A partir del Gémini 5, las celdas de combustible alcalinas han acumulado más de 10,000 horas de operación en el espacio. Las celdas empleadas a bordo del Transbordador Espacial suministran la misma energía que baterías con un peso diez veces mayor. En una misión típica de siete días, las celdas de combustible del transbordador consumen 1500 lb de hidrógeno y generan 190 gal de agua potable (que puede beberse).



Celda de combustible hidrógeno-oxígeno. Tres de estas unidades suministran electricidad al Transbordador Espacial y su tripulación. *(Cortesía de International Fuel Cells Corp.)*

La película *Apolo 13* trata de la explosión de los tanques de almacenamiento de celdas de combustible durante el vuelo.

El problema de desafío conceptual PC-18.Al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Otros tipos de celdas de combustible que se han desarrollado utilizan aire como oxidante e hidrógeno o monóxido de carbono como combustible. Se están realizando extensas investigaciones encaminadas a desarrollar celdas de combustible que puedan oxidar directamente con aire combustibles gaseosos de bajo costo como el gas natural.

18.9 ELECTRÓLISIS: REACCIONES QUE FAVORECEN A LOS REACTIVOS

Lisis significa "ruptura", así que electrólisis significa "romper con electricidad". Las reacciones de electrólisis son reacciones químicas causadas por el flujo de electricidad.

¿Qué cree que suceda si se introducen por la fuerza electrones en un sistema químico desde una fuente de corriente eléctrica como una batería? Si contestó que el paso de energía eléctrica a través de un sistema químico podría hacer que los sistemas que favorecen a los reactivos formen productos, acertó. El proceso por el cual esto ocurre se llama **electrólisis.** La electrólisis permite llevar a cabo reacciones que favorecen a los reactivos y que por sí solas no ocurrirían. Los procesos electrolíticos son más importantes en nuestra economía que las reacciones redox de las baterías, pues se usan en la producción y purificación de muchos metales, incluidos cobre y aluminio, y en procesos de electrochapeado que producen un delgado recubrimiento de metal en muchos objetos distintos.

Al igual que las celdas voltaicas, las celdas electrolíticas tienen electrodos en contacto con un medio conductor y un circuito externo. También, el electrodo en el que ocurre la reducción se llama cátodo, y aquel en el que ocurre la oxidación se llama ánodo. Sin embargo, en contraste con las celdas voltaicas, el circuito externo conectado a una celda electrolítica debe contener una *fuente* de electrones. Por lo regular no es necesario separar físicamente las dos reacciones en los electrodos, así que no hay puente salino. El medio conductor en contacto con los electrodos a menudo es el mismo para ambos electrodos, y puede ser una sal fundida o una solución acuosa. Por último, los electrodos de las celdas electrolíticas suelen ser inertes, y sólo proporcionan un camino para que los electrones entren en la celda y salgan de ella.

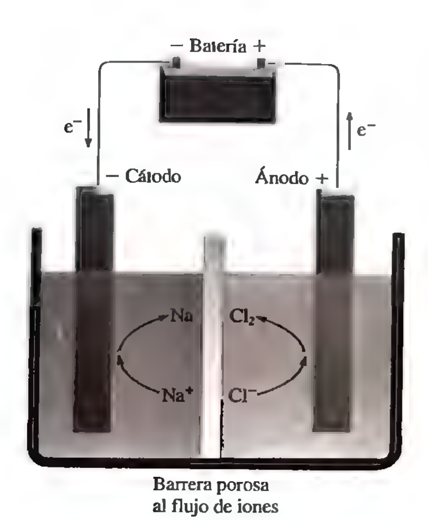


Figura 18.16 Electrólisis de cloruro de sodio fundido.

La descomposición de cloruro de sodio fundido, NaCl, es un ejemplo sencillo de reacción que puede efectuarse por electrólisis. Un par de electrodos se sumergen en cloruro de sodio puro que se ha calentado por encima de su punto de fusión (Figura 18.16). En el cloruro de sodio líquido, los iones Na^+ y Cl^- están en libertad de desplazarse. Se puede usar una batería como fuente de corriente eléctrica para realizar una electrólisis a pequeña escala. La batería introduce electrones en uno de los electrodos (que se vuelve negativo) y saca electrones del otro electrodo (que se vuelve positivo). En el cloruro de sodio fundido, los iones Cl^- son atraídos hacia el electrodo positivo, y los Na^+, hacia el negativo. La reducción de iones Na^+ a átomos de Na ocurre en el electrodo negativo; por tanto, este electrodo es el cátodo. La oxidación de iones Cl^- ocurre en el electrodo positivo (el ánodo).

$$2\,Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\,e^- \qquad \text{(reacción en el ánodo, oxidación)}$$
$$2\,Na^+ + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Na(\ell) \qquad \text{(reacción en el cátodo, reducción)}$$
$$2\,Cl^- + 2\,Na^+ \longrightarrow 2\,Na(\ell) + Cl_2(g) \qquad \text{(reacción neta de la celda)}$$

La electrólisis de sales fundidas consume mucha energía. Se requiere energía para fundir la sal y para hacer que ocurran las reacciones en el ánodo y en el cátodo.

¿Qué sucede si se hace pasar electricidad por una *solución acuosa* de alguna sal, como yoduro de potasio (KI)? Para predecir el resultado de la electrólisis primero debemos decidir qué componentes de la solución pueden oxidarse y reducirse. En el caso de KI(ac), la solución contiene iones K^+, iones I^- y moléculas de H_2O. En K^+, el potasio ya está en su estado de oxidación más alto posible, así que no puede participar

en una reacción de oxidación. En cambio, tanto el ion I^- como el H_2O se pueden oxidar. Las posibles semirreacciones de oxidación en el ánodo son

$$2\ I^-(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = -0.535\ V$$

$$6\ H_2O(\ell) \longrightarrow O_2(g) + 4\ H_3O^+(ac) + 4\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = -1.229\ V$$

Siempre que puede haber dos o más reacciones en un solo electrodo, en las condiciones de estado estándar ocurrirá la que tenga el E° más grande. A juzgar por los valores de E°_{ox} (que obtuvimos de la tabla 18.1), el ion yoduro se oxidará más fácilmente que el agua.

Puesto que el I^- ya está en una forma reducida, sólo hay dos especies que se pueden reducir en el cátodo: iones K^+ y moléculas de agua. Las reacciones de reducción y sus potenciales son:

$$2\ H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac) \qquad E^\circ_{red} = -0.8277\ V$$

$$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s) \qquad E^\circ_{red} = -2.925\ V$$

En este caso predecimos que $H_2O(\ell)$ se reducirá, porque tiene el valor de E° más positivo.

Un experimiento en el que se hacen pasar electrones a través de KI acuoso (Figura 18.17) muestra que esta predicción es correcta. En el ánodo, a la derecha, el ion I^-

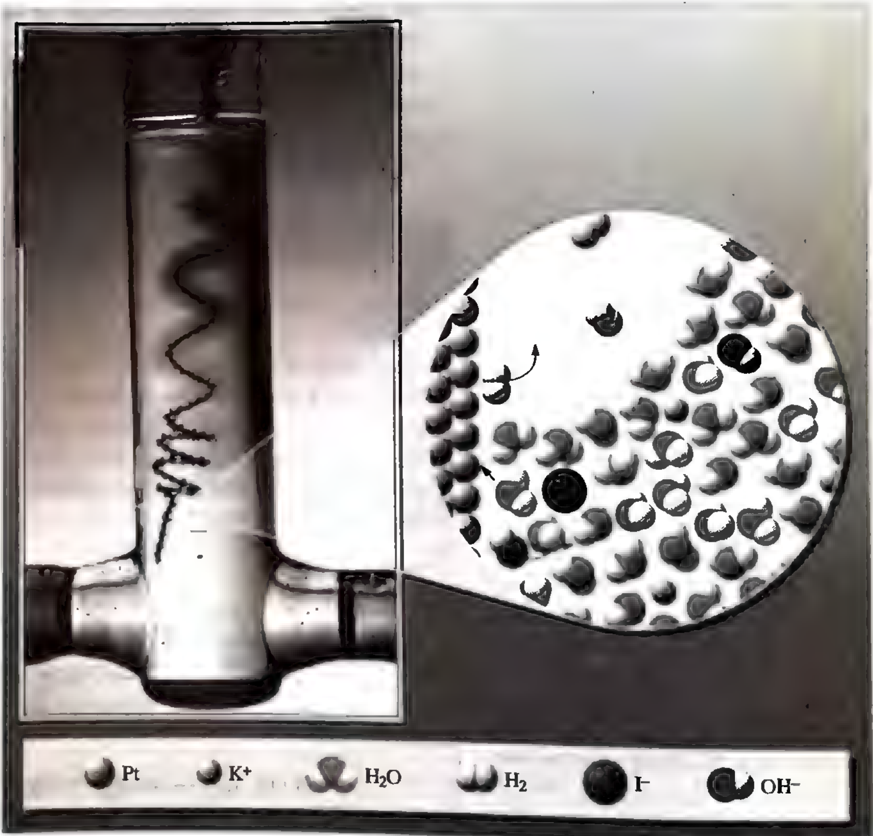


Figura 18.17 Electrólisis de yoduro de potasio acuoso. Hay KI acuoso (*izquierda*) en los tres compartimentos de la celda, y ambos electrodos son de platino. En el electrodo positivo o ánodo (*derecha*), el ion I^- se oxida a yodo, que confiere a la solución un color amarillo-pardo ($2\ I^-(ac) \longrightarrow I_2(ac) + 2\ e^-$). En el electrodo negativo o cátodo (*acercamiento*), el agua se reduce, y la presencia de OH^- se hace visible con el indicador ácido-base fenolftaleína que se vuelve rojo ($2\ H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$) que en la foto se aprecia como una disolución más oscura. En un acercamiento de la superficie del cátodo pueden verse claramente las burbujas de H_2 y la generación de OH^- en el electrodo. *(C. D. Winters)*

se oxida a I_2, que produce un color amarillo-pardo en la solución. En el cátodo se reduce agua y se forman iones hidróxido, como indica un color rosa del indicador ácido-base fenolftaleína que se añadió a la solución. Si examinamos con detenimiento la figura 18.17b veremos que también se está produciendo un gas, que suponemos es hidrógeno, en la superficie del electrodo inerte de platino.

Cuando hay varias reacciones posibles en una electrólisis, la que tiene mayor probabilidad de ocurrir es la que favorece menos a los reactivos.

Cuando se efectúa una electrólisis haciendo pasar una corriente eléctrica por una solución acuosa, las reacciones con mayor probabilidad de ocurrir en los electrodos son las que requieren menos voltaje, es decir, las medias reacciones que se combinan para dar el voltaje de celda global menos negativo. Esto implica que en solución acuosa prevalecen las siguientes condiciones:

1. *Un ion metálico u otra especie puede reducirse si tiene un potencial de reducción más positivo que −0.8 V, el potencial de reducción del agua.* La tabla 18.1 muestra que casi todos los iones metálicos pertenecen a esta categoría. Si una especie tiene un potencial de reducción más negativo que −0.8 V, el agua se reducirá a $H_2(g)$ de forma preferente. Los iones metálicos de esta categoría incluyen Na^+, K^+, Mg^{2+} y Al^{3+}. La producción de estos metales a partir de sus iones requiere la electrólisis de una sal fundida en la que no haya agua presente.
2. *Una especie puede oxidarse en solución acuosa si tiene un potencial de oxidación más positivo que −1.2 V, el potencial de oxidación del agua a $O_2(g)$.* Casi todas las especies en el miembro derecho de las medias ecuaciones de la tabla 18.1 pertenecen a esta categoría. Si una especie tiene un potencial de oxidación más negativo que −1.2 V (es decir, si su media ecuación está arriba de la media ecuación agua-oxígeno en la tabla 18.1), el agua se oxidará de forma preferente. Así, por ejemplo, F^-(ac) no puede oxidarse electrolíticamente a $F_2(g)$ porque en vez de ello el agua se oxidará a $O_2(g)$.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 18.8 Electrolisis de NaOH acuoso

Prediga el resultado de pasar una corriente eléctrica continua por una solución acuosa de NaOH.

Respuesta La reacción neta de la celda es $2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$. Se produce hidrógeno en el cátodo y oxígeno en el ánodo.

Explicación Primero, enumeremos todas las especies en solución. En este caso son Na^+, OH^- y H_2O. Luego, usemos la tabla 18.1 para decidir cuáles de estas especies pueden oxidarse y cuáles pueden reducirse, tomando nota del potencial de cada posible reacción.

Reducciones:

$$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s) \qquad E^\circ_{red} = -2.71\ V$$

$$2\ H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac) \qquad E^\circ_{red} = -0.83\ V$$

Oxidaciones:

$$4\ OH^-(ac) \longrightarrow O_2(g) + 2\ H_2O(\ell) + 4\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = -0.40\ V$$

$$6\ H_2O(\ell) \longrightarrow O_2(g) + 4\ H_3O^+(ac) + 4\ e^- \qquad E^\circ_{ox} = -1.229\ V$$

Es evidente que el agua se reducirá a H_2 en el cátodo y que OH^- se oxidará en el ánodo, porque éstas son las reacciones con los valores de E° menos negativos. La

reacción neta de la celda es

$$2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ H_2(g) + O_2(g)$$

y el potencial en condiciones estándar es (−0.83 V) + (−0.40 V) = −1.23 V.

Práctica de resolución de problemas 18.8

Prediga los resultados de hacer pasar una corriente eléctrica continua por (a) NaBr fundido, (b) NaBr acuoso y (c) $SnCl_2$ acuoso.

Ejercicio 18.11 Producción electrolítica de F_2

En 1886, Moissan fue el primero en preparar F_2 por electrólisis de iones F^-. Él electrolizó la sal KF disuelta en HF puro. No había agua presente, así que sólo se disponía de iones F^- en el ánodo. ¿Qué se produjo en el cátodo? Escriba las medias ecuaciones para las reacciones de oxidación y reducción, y luego escriba la ecuación neta de la celda.

18.10 CONTEO DE ELECTRONES

Cuando se hace pasar una corriente eléctrica por una solución acuosa de la sal soluble $AgNO_3$, se produce plata metálica en el cátodo. Se requiere un mol de electrones por cada mol de Ag^+ reducido.

$$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$$

Si hubiera una sal de cobre en solución acuosa, se requerirían 2 mol de electrones para producir 1 mol de cobre metálico a partir de iones cobre(II).

$$Cu^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$$

Todas estas medias reacciones balanceadas se parecen a cualquier ecuación química balanceada; ilustran el hecho de que tanto la materia como la carga se conservan en las reacciones químicas. Esto significa que si pudiéramos medir el número de moles de electrones que fluyen por la celda electrolítica, conoceríamos el número de moles de plata o cobre producidos. Recíprocamente, si conocemos la cantidad de plata o cobre producida, podemos calcular el número de moles de electrones que han pasado por el circuito.

El número de moles de electrones transferidos durante una reacción redox, normalmente se determina al medir la corriente que fluye por el circuito eléctrico externo durante un tiempo dado. El producto de la corriente (medida en amperes, A) y el intervalo de tiempo (en segundos, s) es igual a la carga eléctrica (coulombs, C) que ha fluido por el circuito.

$$\text{Carga} = \text{corriente} \times \text{tiempo}$$
$$1\ \text{coulomb} = 1\ \text{ampere} \times 1\ \text{segundo}$$

Luego podemos usar la constante de Faraday (96,500 C/mol de e^-, *pág. 841*) para encontrar el número de moles de electrones a partir de un número conocido de coulombs de carga. Esta información tiene importancia práctica en análisis y síntesis químicos.

Las corrientes eléctricas grandes, como las requeridas para operar una secadora del cabello o un refrigerador, se miden en amperes. Las corrientes más pequeñas, del orden de miliamperes (mA), se usan más comúnmente en experimentos de electrólisis en el laboratorio. 10^3 mA = 1 A.

El problema de desafío conceptual PC-18.B al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Ejemplo de resolución de problemas 18.9 **Uso de la constante de Faraday**

¿Qué masa de níquel se depositará en el cátodo de una celda electrolítica si una corriente de 20. mA pasa por una solución acuosa que contiene iones Ni^{2+}, durante 1.0 h (3600 s)?

Respuesta 0.022 g de Ni

Explicación La reacción en el cátodo es

$$Ni^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s)$$

La carga que pasa por la celda es

$$\text{Carga} = 20. \times 10^{-3}\ \text{A} \times 3600\ \text{s} = 72\ \text{C}$$

Ahora use la constante de Faraday, los coeficientes de la media reacción balanceada del cátodo y la masa molar del níquel como factores de conversión para calcular la masa de níquel depositada:

$$\text{Masa de Ni} = 72\ \text{C} \times \left(\frac{1\ \text{mol de e}^-}{9.65 \times 10^4\ \text{C}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de Ni}}{2\ \text{mol de e}^-}\right)\left(\frac{58.7\ \text{g de Ni}}{1\ \text{mol de Ni}}\right) = 0.022\ \text{g de Ni}$$

Práctica de resolución de problemas 18.9

En la producción comercial de sodio por electrólisis, la celda opera a 7.0 V y una corriente de 25×10^3 A. ¿Qué masa de sodio puede producirse en 1 h?

Ejercicio 18.12 **Estimación de Faraday**

¿Qué requiere más Faraday de electricidad? (a) Producir 1 mol de Al a partir de Al^{3+}; (b) producir 2 mol de Na a partir de Na^+; (c) Producir 2 mol de Cu a partir de Cu^{2+}?

Producción electrolítica de hidrógeno

El hidrógeno podría ser un combustible importante en nuestra economía porque es gaseoso y se puede transportar fácilmente por tuberías; arde sin producir contaminantes; y podría usarse en celdas de combustible para generar electricidad de inmediato. Se puede producir hidrógeno por electrólisis de ácido sulfúrico diluido. Tanto el agua como el ácido sulfúrico son abundantes. El único problema para producir hidrógeno en cantidades suficientes para satisfacer las necesidades energéticas de un país es la fuente de electricidad. Mientras no esté disponible comercialmente electricidad generada a partir de la luz solar (***pág. 694***) o por fusión (Sección 19.7), el hidrógeno producido electrolíticamente seguirá siendo un material de alto costo.

El voltaje mínimo requerido para esta reacción es de 1.24 V. Consideremos qué tanta energía eléctrica se necesitaría para producir 1.00 kg de H_2 gaseoso (unos 11,200 L a TPE). Primero calcularemos la carga requerida en coulombs utilizando la constante de Faraday, y luego usaremos la definición 1 joule = 1 volt × 1 coulomb para tener unidades de energía.

La semirreacción de reducción muestra que se requieren 2 mol de electrones para producir 1 mol (2.02 g) de $H_2(g)$.

$$2\ H_3O^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$$

La cantidad (número de moles) de electrones necesaria para producir 1.00 kg de H_2 se calcula como sigue:

$$\text{Cantidad de } e^- = 1.00 \text{ kg de } H_2 \times \left(\frac{1 \times 10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de } H_2}{2.016 \text{ g de } H_2}\right)\left(\frac{2 \text{ mol de } e^-}{1 \text{ mol de } H_2}\right)$$
$$= 9.92 \times 10^2 \text{ mol de } e^-$$

Ahora podemos calcular la carga empleando la constante de Faraday.

$$\text{Carga} = 9.92 \times 10^2 \text{ mol de } e^- \times \left(\frac{9.65 \times 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol de } e^-}\right) = 9.57 \times 10^7 \text{ C}$$

La energía (en joules) se puede calcular a partir de la carga y el voltaje de la celda.

$$\text{Energía} = \text{carga} \times \text{voltaje} = (9.57 \times 10^7 \text{ C})(1.24 \text{ V}) = 1.19 \times 10^8 \text{ J}$$

Ahora convertimos joules en kilowatts-hora (kwh), que es la unidad que vemos cuando pagamos la factura de electricidad. El factor de conversión es 1 kwh = 3.60×10^6 J.

El hilowatt-hora es una unidad de energía.

$$\text{Energía} = 1.19 \times 10^8 \text{ J} \times \left(\frac{1 \text{ kwh}}{3.60 \times 10^6 \text{ J}}\right) = 33.1 \text{ kwh}$$

Con una tarifa de 10 centavos por kilowatt-hora, la producción de 1.00 kg de hidrógeno cuesta 3.31 dólares.

Ejercicio 18.13 Cálculos basados en electrólisis

En la producción de aluminio metálico, Al^{3+} se reduce a Al. Las corrientes suelen ser de unos 50,000 A. Se usa un voltaje bajo de unos 4.0 V. ¿Qué tanta energía (en kilowatts-hora) se requiere para producir 2000. tons de aluminio metálico?

Ejercicio 18.14 ¿Cuántos joules?

Piense en una batería que acaba de comprar en la tienda como un paquete de energía que contiene cierto número de joules. Mencione las dos partes de la información que necesita para calcular el contenido de joules de esta batería. ¿Cuál puede averiguar fácilmente al leer la etiqueta de la batería? Idee una forma de determinar la información faltante.

Electrochapeado

Si hacemos que un metal u otro conductor eléctrico sea el cátodo en una celda electrolítica, se le podrá recubrir con otro metal para protegerlo contra la corrosión, decorarlo o purificar el metal depositado. Considere, por ejemplo, una celda electrolítica como la que se muestra en la figura 18.18 (pág. 856), que puede servir para purificar el cobre. Aquí, el cátodo es de cobre puro y el ánodo es una barra de cobre menos puro. La reacción es importante comercialmente porque el cobre impuro, como el que se obtiene cuando se le produce a partir de una mena, no conduce bien la electricidad. El cobre se puede utilizar para fabricar cables eléctricos, sólo después de haberlo purificado.

La solución electrolítica contiene una sal soluble de cobre como $CuSO_4$. Las semirreacciones de la celda son:

$$Cu(s)_{(impuro)} \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \quad E^\circ_{ox} = -0.34 \text{ V (reacción anódica)}$$
$$Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)_{(puro)} \quad E^\circ_{red} = +0.34 \text{ V (reacción catódica)}$$

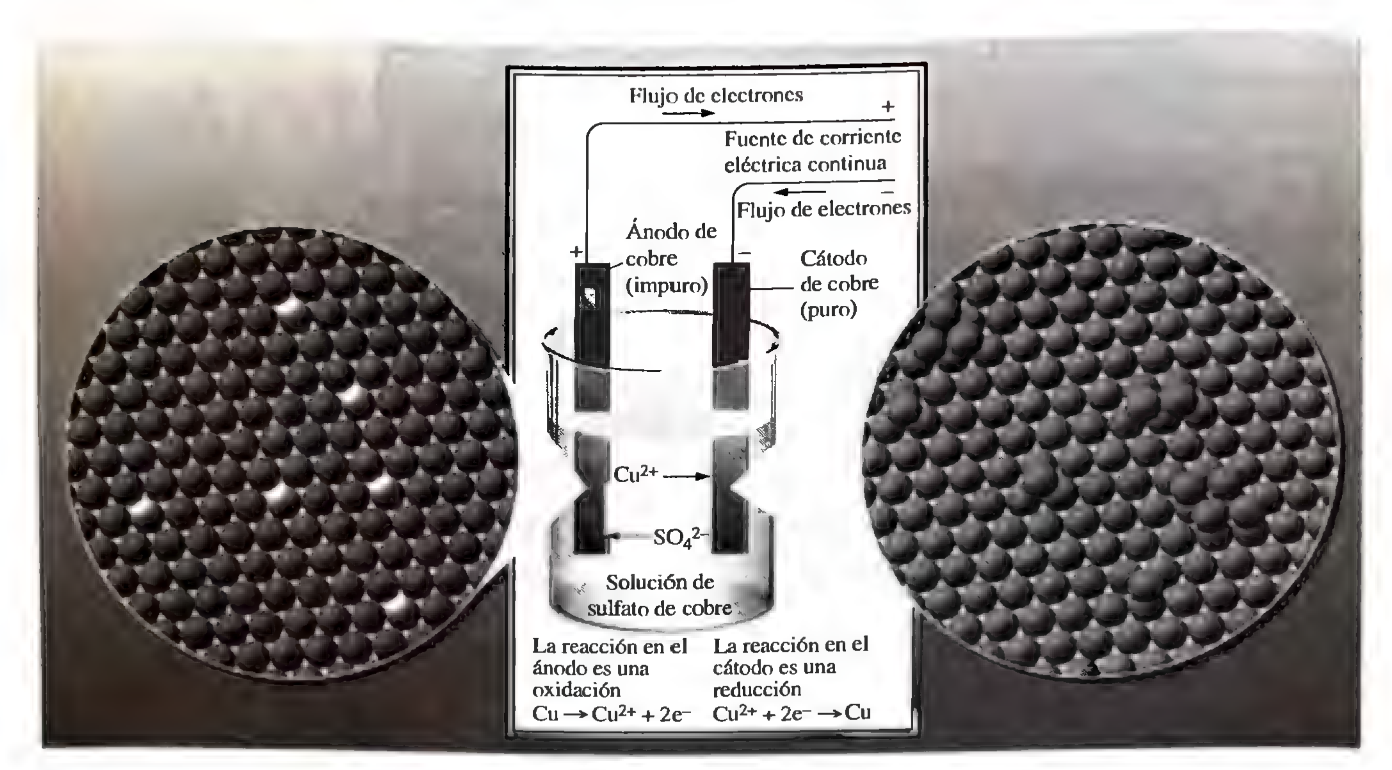


Figura 18.18 Electrodeposición a partir de una solución de sulfato de cobre. Cobre del ánodo de cobre impuro se deposita en el cátodo, que está hecho de cobre muy puro.

Chapeado del Oscar con oro. En toda la joyería de oro se hace un chapeado a una base metálica con un recubrimiento delgado de oro. *(Don Smetzer/Tony Stone Images)*

La reacción global de la celda parece inútil: se oxida cobre y se reduce cobre. Sin embargo, sí sucede algo en la celda: el transporte de cobre del ánodo impuro al cátodo puro. La reacción neta de la celda se puede escribir así:

$$Cu(s)_{impuro} \xrightarrow{\text{corriente eléctrica}} Cu(s)_{puro}$$

La razón por la que es preciso suministrar energía en forma de corriente eléctrica es un tanto sutil: el cobre puro tiene menos entropía que la mezcla de cobre e impurezas; por tanto, hay que aportar energía para vencer el decremento en la entropía (← ***pág. 279***).

Para chapear un objeto con cobre, basta con hacer que la superficie sea conductora y usar el objeto como cátodo en una celda que contenga una solución de una sal de cobre soluble. El objeto quedará recubierto de cobre, y el recubrimiento de cobre se hará cada vez más grueso al continuar la electrólisis y reducirse más iones Cu^{2+} a átomos de Cu. Si el objeto es metálico, conducirá la electricidad solo; si no, es posible recubrir su superficie con polvo de grafito para hacerla conductora.

Los metales preciosos como el oro, se emplean con frecuencia para depositarlos como chapa sobre metales de menor costo como el cobre para fabricar alhajas. Si se conoce la corriente y el tiempo de la reacción de chapeado, es posible calcular la masa de oro que se reducirá sobre la superficie del cátodo. Por ejemplo, suponga que el objeto por chapear se sumerge en una solución de $AuCl_3$ y se convierte en cátodo

conectándolo al polo negativo de una batería. El circuito se completa sumergiendo un ánodo inerte en la solución, y se reduce oro en el cátodo durante 60. min con una corriente de 0.25 A. La masa de oro que se reduce se calcula así:

$$\text{Masa de Au} = 0.25\text{ A} \times 60.\text{ min} \times \left(\frac{60\text{ s}}{1\text{ min}}\right)\left(\frac{1\text{ C}}{1\text{ A}\cdot\text{s}}\right)\left(\frac{1\text{ mol de e}^-}{9.65\times10^4\text{ C}}\right)$$

$$\times\left(\frac{1\text{ mol de Au}}{3\text{ mol e}^-}\right)\left(\frac{197\text{ g de Au}}{1\text{ mol de Au}}\right) = 0.61\text{ g de Au}$$

Esto es aproximadamente 7.83 dólares de oro, suponiendo que la onza de este metal vale 400 dólares.

Ejercicio 18.15 Electrochapeado con oro

Calcule la masa de oro que se puede depositar como chapa a partir de una solución con una corriente de 0.50 A durante 20. min. La reacción en el cátodo es $Au^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Au(s)$.

El problema de desafío conceptual PC-18.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

18.11 CORROSIÓN: REACCIONES QUE FAVORECEN A LOS PRODUCTOS

La **corrosión** es la oxidación de un metal expuesto a la intemperie. Casi siempre la corrosión produce pérdida de resistencia estructural y se considera indeseable. Una corrosión visible en los soportes de acerò de un puente, por ejemplo, indica una posible falla estructural. Las reacciones de corrosión siempre favorecen a los productos. Esto implica que $E°$ para la reacción es positivo ($\Delta G < 0$). La corrosión del hierro, por ejemplo, ocurre muy fácilmente y es difícil de impedir; su resultado es la sustancia roja-parda que llamamos herrumbre u orín, y que es óxido de hierro(III) hidratado [$Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, donde x varía entre 2 y 4]. La corrosión del aluminio, un metal todavía más reactivo que el hierro, también favorece mucho a los productos, pero el óxido de aluminio que se forma como resultado de la corrosión se adhiere fuertemente a la superficie del metal en una capa delgada y de hecho forma un recubrimiento protector que impide una corrosión ulterior. El orín que se forma cuando el hierro se corroe, en cambio, no se adhiere a la superficie del metal y puede desprenderse fácilmente para exponer más superficie metálica a la corrosión (Figura 18.19).

La corrosión es tan común que cerca del 25% de la producción anual de acero de Estados Unidos se destina al reemplazo de material perdido por la corrosión.

Para que ocurra la corrosión de un metal (M), se necesita un área anódica en la que se puede llevar a cabo la oxidación del metal. La reacción general es

Reacción en el ánodo: $M(s) \longrightarrow M^{n+} + ne^-$

Figura 18.19 Corrosión. La formación de óxido destruye la integridad estructural de objetos hechos de hierro y acero. Con el tiempo, este viejo automóvil se oxidará hasta desaparecer. El proceso podría tardar varias décadas pero al final sólo quedará un montón de herrumbre, vidrio, neumáticos de caucho, plástico y posiblemente el radiador de cobre. *(C. D. Winters)*

También debe haber un área catódica en la que se fijen los electrones. Con frecuencia, las reacciones en el cátodo son reducciones de oxígeno o de agua:

Reacciones en el cátodo:
$$2\ H_2O(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ OH^-(ac) + H_2(g)$$
$$O_2(g) + 2\ H_2O(\ell) + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-(ac)$$

En ambas reacciones se forman iones hidróxido, y cuando sólo se reduce agua también se produce gas hidrógeno.

Las áreas anódicas pueden crearse en grietas del recubrimiento de óxido que protege las superficies de muchos metales, y también pueden ocurrir alrededor de impurezas. Las áreas catódicas ocurren en el recubrimiento de óxido metálico, en sitios de impurezas metálicas menos reactivas o alrededor de otros compuestos metálicos atrapados en la superficie, como sulfuros o carburos.

El otro requisito para la corrosión es una conexión eléctrica entre el ánodo y el cátodo y un electrólito en contacto con ambos. Es fácil satisfacer estos dos requisitos: el metal mismo es el conductor, y los iones disueltos en humedad del entorno proporcionan el electrólito.

La corrosión del hierro es el tipo de corrosión más conocido. En ella, la reacción anódica es la oxidación de hierro metálico (Figura 18.20). Si existe

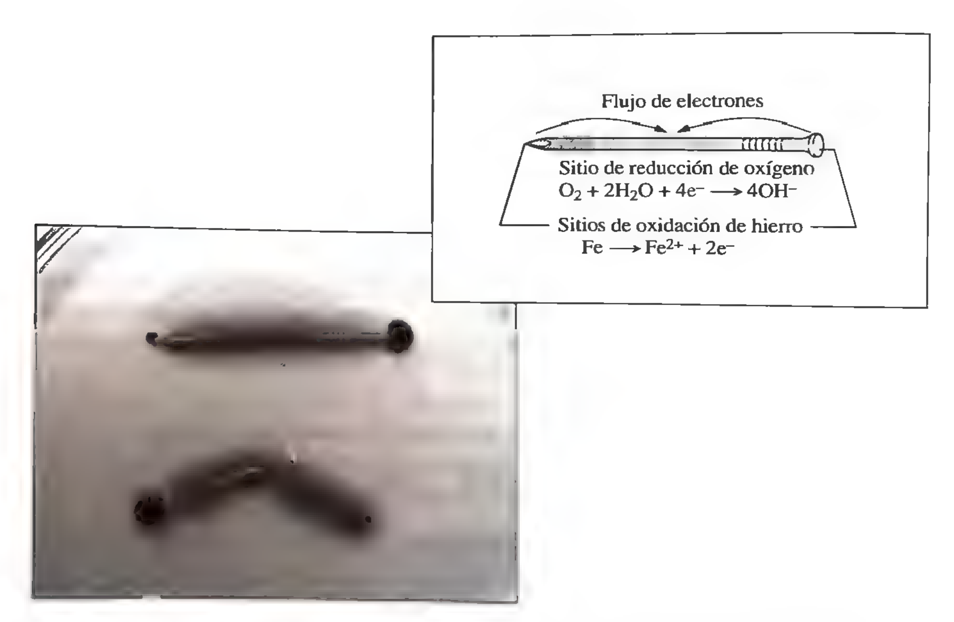


Figura 18.20 Corrosión de clavos de hierro. Se colocaron dos clavos en gel de agar, que también contenía el indicador fenolftaleína y $[Fe(CN)_6]^{3-}$. Los clavos comenzaron a corroerse y produjeron iones Fe^{2+} en la punta y en donde el clavo se dobla. (Éstos son puntos de esfuerzo o tensión y se corroen más rápidamente.) Tales puntos son el ánodo, como lo indica la formación de un compuesto azul llamado azul de Prusia ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$) que se aprecia como manchas más oscuras. El resto del clavo es el cátodo, donde el oxígeno se reduce en agua para dar OH^-. La presencia de iones OH^- hace que la fenolftaleína adquiera un color rosa (manchas claras) *(C. D. Winters)*

agua y O_2, la reacción catódica será la reducción de oxígeno, para dar la reacción neta

$$\begin{array}{rll} 2\,[Fe(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + 2\,e^-] & & \text{(reacción en el ánodo)} \\ O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac) & & \text{(reacción en el cátodo)} \\ \hline 2\,Fe(s) + O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow 2\,\underset{\text{hidróxido de hierro(II)}}{Fe(OH)_2(s)} & & \end{array}$$

En presencia de abundante oxígeno y agua, como al aire libre o en agua corriente, el hidróxido de hierro(II) se oxida al óxido de hierro(III) rojo-pardo (Figura 18.19).

$$4\,Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(\ell) + \underset{\text{rojo pardo}}{2\,Fe_2O_3 \cdot H_2O(s)}$$

Este óxido de hierro hidratado es la conocida herrumbre que vemos en los automóviles y edificios, y la sustancia que pinta de rojo el agua en algunos arroyos de las montañas o a veces en el suministro de agua de nuestras casas. La herrumbre se quita fácilmente por sacudimiento mecánico, frotación e incluso la acción de la lluvia , o los ciclos de congelación-descongelación, lo que expone más hierro en la superficie y permite que los objetos de hierro tarde o temprano se deterioren totalmente.

Si no hay suficiente oxígeno que llegue al hierro que se está corroyendo, la oxidación ulterior del hidróxido de hierro(II) se limita a la formación de magnetita (Fe_3O_4), que puede verse como un óxido mixto de Fe_2O_3 y FeO en una proporción 1:1.

$$6\,Fe(OH)_2(s) + O_2(g) \longrightarrow \underset{\text{magnetita hidratada}}{2\,Fe_3O_4 \cdot H_2O(s)} + 4\,H_2O(\ell)$$

Otras sustancias que hay en el aire y en el agua pueden acelerar la corrosión. Las sales metálicas, como los cloruros de sodio y de calcio de la brisa del mar o de la sal que se vierte sobre las carreteras en un crudo invierno, funcionan como puentes salinos entre las regiones anódicas y catódicas, y así aceleran las reacciones de corrosión.

Ejercicio 18.16 **¿Todos los metales se corroen?**

¿Todos los metales se corroen tan fácilmente como el hierro y el aluminio? Nombre tres metales que esperaría se corroan tan fácilmente como éstos, y tres cuya corrosión no sea tan fácil. Mencione un uso para cada uno de los tres metales que no se corroen. Explique por qué los metales se dividen en estos dos grupos.

Protección contra la corrosión

¿Cómo podemos evitar la corrosión de los metales? Las estrategias generales son (a) inhibir el proceso anódico, (b) inhibir el proceso catódico o (c) hacer ambas cosas. El método más común es la **inhibición anódica,** intentar limitar o impedir directamente la media reacción de oxidación pintando la superficie metálica, recubriéndola con grasa o aceite, o permitiendo la formación de una película de óxido del metal. Otros métodos desarrollados más recientemente para la protección anódica se ilustran con la siguiente reacción, en la que la superficie se trata con una solución de cromato de sodio (vea la página que sigue).

$$2\,Fe(s) + 2\,Na_2CrO_4(ac) + 2\,H_2O(\ell) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + Cr_2O_3(s) + 4\,NaOH(ac)$$

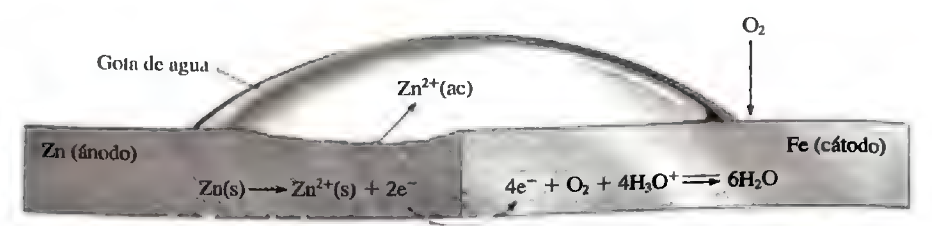


Figura 18.21 Protección catódica de un objeto que contiene hierro. El hierro tiene un recubrimiento de cinc, metal que se oxida más fácilmente que el hierro. Así, el cinc actúa como ánodo y obliga al hierro a convertirse en cátodo, lo que impide la corrosión del hierro.

Objetos galvanizados. Una delgada capa de cinc ayuda a impedir la oxidación del hierro. *(C. D. Winters)*

El hierro superficial se oxida con la sal de cromato para dar óxidos de Fe(III) y Cr(III). Juntos, éstos forman un recubrimiento impermeable al O_2 y el agua, y se inhibe una oxidación atmosférica posterior.

La **protección catódica** se logra obligando al metal a convertirse en el cátodo en lugar del ánodo. Por lo regular, esto se logra adhiriendo un metal más fácil de oxidar al metal que se trata de proteger. El mejor ejemplo de esto es el hierro **galvanizado,** hierro que se ha recubierto con una delgada película de cinc (Figura 18.21). $E°_{ox}$ para la oxidación del cinc es mucho más positivo que para la oxidación del hierro. (Véase la tabla 18.1, pero recuerde cambiar el signo de $E°$, ya que las reacciones de la tabla están escritas como reducciones.) Por tanto, la película de cinc metálico se oxida antes que cualquier parte del hierro, y el recubrimiento de cinc forma lo que se llama un *ánodo de sacrificio*. Además, una vez que el cinc se corroe, el $Zn(OH)_2$ forma una película insoluble en la superficie (K_{ps} del $Zn(OH)_2 = 4.5 \times 10^{-17}$) que hace aún más lenta la corrosión.

Ejercicio 18.17 Velocidades de corrosión

Ordene los siguientes entornos según su velocidad relativa de corrosión del hierro. Coloque primero el de la velocidad mayor. Explique sus respuestas.

(a) Arcilla húmeda
(b) Arena en la playa
(c) La superficie de la Luna
(d) Arena del desierto en Arizona

Problema sinóptico

Se conocen muchas clases de baterías secundarias. Según algunos, la más útil es el acumulador de plomo. Si no fuera por su densidad, esta batería tendría mucha mayor aceptación. Muchos vehículos eléctricos actuales emplean acumuladores de plomo como fuente de potencia, pero los ingenieros de diseño desean usar baterías más ligeras. Si examina la tabla 18.1 y considera las propiedades químicas de todos los demás agentes oxidantes y reductores que aparecen ahí, podría sentirse tentado a intentar crear una batería híbrida que combine algunas de las características deseables digamos de un cátodo de PbO_2 y algún otro tipo de ánodo en lugar del de Pb que se

usa en el acumulador común. De este modo, al menos se seguirá aprovechandor el elevado potencial de reducción de la semirreacción en la que interviene el PbO_2.

(a) ¿Qué valor de $E°$ tendría una celda hecha utilizando la reacción de reducción del PbO_2 y magnesio metálico como agente reductor? Escriba las dos medias reacciones y la reacción neta de la celda. ¿Esta celda sería la base para una batería secundaria? Explique su respuesta.

(b) ¿Qué valor de $E°$ tendría una celda hecha utilizando la reacción de reducción del PbO_2 y níquel metálico como agente reductor? Escriba las dos semirreacciones y la reacción neta de la celda. ¿Esta celda tendría un voltaje mayor o menor que una sola celda de un acumulador de plomo? ¿Esta celda sería la base para una batería secundaria? Explique. ¿Qué se puede hacer con las reacciones químicas que tienen lugar en el compartimento del ánodo para convertirla en una batería secundaria?

(c) Si su batería híbrida Ni/PbO_2 fuera un éxito y se fabricara para usarse en automóviles eléctricos, ¿cuántos amperes podría producir suponiendo que 500.0 g de Ni reaccionan en exactamente 30 min? ¿Cuánto PbO_2 podría reducirse durante el mismo intervalo de tiempo?

(d) Desde luego, las baterías tienen que recargarse, así que ¿cuánto tiempo se necesitaría para recargar la batería de Ni/PbO_2 hasta su estado original (conversión de los 500.0 g de Ni a su forma original) si se hace pasar una corriente de 25.5 A a través de la batería?

(e) Justo cuando usted está a punto de hacerse rico con su nueva batería, alguien anuncia que tiene graves problemas ambientales. ¿Qué problemas podrían ser? Explique.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- Identificar los agentes oxidantes y reductores en una reacción redox (Sección 18.1).
- Escribir ecuaciones para las semirreacciones de oxidación y reducción, y usarlas para balancear la ecuación neta (Sección 18.2).
- Identificar y describir las funciones de las partes de una celda electroquímica; describir la dirección de flujo de los electrones afuera de la celda y la dirección del flujo de iones dentro de la celda (Sección 18.3).
- Definir los potenciales estándares de reducción y usarlos para predecir si una reacción favorece a los productos en la dirección en que está escrita (Secciones 18.4 y 18.5).
- Calcular $\Delta G°$ a partir del valor de $E°$ para una reacción redox (Sección 18.6).
- Explicar cómo se pueden usar reacciones electroquímicas que favorecen a los productos para realizar trabajo útil, y enumerar los requisitos para usar tales reacciones en baterías recargables (Sección 18.6).
- Describir la química de la pila seca, la batería de mercurio y el acumulador de plomo (Sección 18.7).
- Describir el funcionamiento de una celda de combustible y señalar sus diferencias respecto a una batería (Sección 18.8).
- Utilizar potenciales estándar de reducción para predecir los productos de la electrólisis de una solución acuosa de una sal (Sección 18.9).
- Calcular la cantidad de producto que se forma en un electrodo durante una reacción de electrólisis, dada la corriente que pasa por la celda y el tiempo durante el cual fluye la corriente (Sección 18.10).

- Explicar cómo funciona la electrodeposición (Sección 18.10).
- Explicar qué es la corrosión y cómo puede evitarse por protección catódica (Sección 18.11).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

agente oxidante *(18.1)*
agente reductor *(18.1)*
ánodo *(18.3)*
batería *(18.3)*
batería primaria *(18.7)*
batería secundaria *(18.7)*
cátodo *(18.3)*
celda de combustible *(18.8)*
celda electroquímica *(18.3)*
celda voltaica *(18.3)*
condiciones estándar *(18.4)*
constante de Faraday *(18.6)*
corrosión *(18.11)*
coulomb *(18.4)*
electrodo *(18.3)*
electrodo estándar de hidrógeno *(18.4)*
electrólisis *(18.9)*
fem *(18.4)*
fuerza electromotriz *(18.4)*
galvanizado *(18.11)*
inhibición anódica *(18.11)*
media celda *(18.3)*
potencial de reducción estándar *(18.5)*
protección catódica *(18.11)*
puente salino *(18.3)*
semirreacción *(18.2)*
volt (V) *(18.4)*
voltaje de celda *(18.4)*
voltajes estándar ($E°$) *(18.4)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-18.A. Los automóviles con motores de combustión interna, en los que la energía que impulsa al vehículo se obtiene de la combustión de la gasolina. El principal componente de ésta es el octano (C_8H_{18}). Hace poco, un fabricante de automóviles anunció un método químico para generar gas hidrógeno a partir de la gasolina, y propone desarrollar un automóvil en el que una celda de combustible de H_2/O_2 impulse un motor eléctrico, eliminando así el motor de combustión interna y sus problemas (por ejemplo, la generación de subproductos indeseables que contaminan el aire). El hidrógeno para la celda de combustible se generaría directamente a partir de la gasolina del tanque del vehículo. Este proceso de generación de hidrógeno comprende dos pasos:

(i) Oxidación parcial del octano con oxígeno a monóxido de carbono e hidrógeno;

(ii) Combinación del monóxido de carbono con agua gaseosa adicional para formar dióxido de carbono y más hidrógeno (la reacción de desplazamiento agua-gas).

(a) Escriba la ecuación química para la combustión completa de 1 mol de octano.
(b) Escriba ecuaciones químicas balanceadas para el proceso de generación de hidrógeno en dos pasos. ¿Cuántos moles de H_2 se producen por mol de octano? (Recuerde que el agua es un reactivo en el proceso de dos pasos.)
(c) Combinando estas ecuaciones, demuestre que la reacción *global* neta es la misma que en la combustión del octano.
(d) Suponiendo que todo el cambio de energía libre de Gibbs de la reacción de la celda de combustible H_2/O_2 está disponible para usarse en el motor eléctrico, calcule la energía generada por una celda de combustible cuando consume todo el hidrógeno que se produce a partir de 1 mol de octano. Compare esta energía con el cambio de energía libre de Gibbs para la combustión de 1 mol de octano. (*Nota:* El cambio de energía libre de Gibbs de formación, ΔG_f°, para el $C_8H_{18}(\ell)$ es de 6.14 kJ/mol.)

PC-18.B. La gente obtiene energía oxidando alimentos. La glucosa es un alimento típico: un carbohidrato que se oxida a agua y dióxido de carbono.

$$C_6H_{12}O_6(ac) + 6\ O_2(g) \longrightarrow 6\ CO_2(g) + 6\ H_2O(\ell)$$

El calor de combustión de la glucosa es 2.80×10^3 kJ/mol, lo que indica que al oxidarse la glucosa sus electrones pierden 2.80×10^3 kJ/mol al caer a estados de energía más bajos en una serie de complicados pasos químicos.

(a) Suponga que una persona requiere 2400 calorías de alimentos por día y que las obtiene de la oxidación de la glucosa. ¿Cuánto O_2 deberá respirar esa persona cada día para oxidar esta cantidad de glucosa?
(b) Cada mol de O_2 requiere 4 moles de electrones, sea que los átomos de O vayan a dar al CO_2 o al H_2O. ¿Qué corriente eléctrica promedio (en C/s) habría en un cuerpo humano que usa la cantidad anterior de energía cada día?
(c) Use la respuesta de la parte (b) y calcule el potencial eléctrico en el que fluye esta corriente durante un día para producir las 2400 calorías de alimentos.

PC-18.C. Un trozo de cromo metálico se conecta a una batería y se sumerge en 50 mL de una solución 0.3 M de KOH en un vaso de 250 mL. Se conecta un electrodo de acero inoxidable al otro polo de la batería y se sumerge en la misma solución. Se mantiene una corriente constante de 0.50 A exactamente durante 2 horas. Se toman varias muestras del gas que se forma en el electrodo de acero inoxidable durante la electrólisis y se ve que

todas se encienden en el aire. Después de la electrólisis, el electrodo de cromo se pesa y se comprueba que su masa bajó en 0.321 g. La masa del electrodo de acero inoxidable no cambia.

Después de la electrólisis, la solución de KOH se neutraliza con ácido nítrico hasta un pH ligeramente inferior a 7, se calienta y se hace reaccionar con una solución 0.151 M de nitrato de plomo(II). Al irse añadiendo esta solución, se forma rápidamente un precipitado amarillo en la solución caliente. La formación de precipitado cesa después de añadirse 40.4 mL de la solución de nitrato de plomo(II). El sólido amarillo se filtra, seca y pesa. Su masa es de 1.97 g.

(a) ¿Cuánta carga eléctrica atraviesa la celda?
(b) ¿Cuántos moles de Cr reaccionan?
(c) ¿En qué estado de oxidación está el Cr después de reaccionar?
(d) Suponiendo que el compuesto amarillo que se precipita de la solución durante la titulación contiene tanto Pb como Cr, ¿qué concluye acerca de la proporción de átomos de Pb y Cr en el compuesto?
(e) Si el compuesto amarillo contiene otro elemento aparte de Pb y Cr, ¿cuál es y qué tanto hay en el compuesto? ¿Qué fórmula tiene el compuesto amarillo?

Preguntas de repaso

1. Describa las partes principales de una celda electroquímica y dibuje una celda hipotética, e indique el cátodo, el ánodo, la dirección del flujo de electrones fuera de la celda y la dirección del flujo de iones dentro de la misma.
2. Explique cómo pueden utilizarse reacciones electroquímicas que favorecen a los productos para efectuar un trabajo útil.
3. Explique cómo puede hacerse que reacciones electroquímicas que favorecen a los reactivos formen productos.
4. Explique cómo funciona el electrochapeado.
5. Indique si cada una de las afirmaciones que siguen es falsa o verdadera. Si es falsa, reescríbala de modo que sea verdadera.
   (a) Siempre ocurre una oxidación en el ánodo de una celda electroquímica.
   (b) El ánodo de una batería es donde ocurre la reducción y es negativo.
   (c) Las condiciones estándar de las celdas electroquímicas son una concentración de 1.0 M para las especies disueltas y una presión de 1 atm para los gases.
   (d) El potencial de una celda no cambia con la temperatura.
   (e) Todas las reacciones de oxidación-reducción que favorecen a los productos tienen un voltaje de celda estándar $E°$ con signo negativo.

Reacciones redox

6. En cada una de las reacciones siguientes, indique cuál sustancia se oxida y cuál se reduce. Diga cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor. Asigne números de oxidación a todas las especies.
   (a) $2\ Al(s) + 3\ Cl_2(g) \longrightarrow 2\ AlCl_3(s)$
   (b) $8\ H_3O^+(ac) + MnO_4^-(ac) + 5\ Fe^{2+}(ac) \longrightarrow 5\ Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 12\ H_2O(\ell)$
   (c) $FeS(s) + 3\ NO_3^-(ac) + 4\ H_3O^+(ac) \longrightarrow 3\ NO(g) + SO_4^{2-}(ac) + Fe^{3+}(ac) + 6\ H_2O(\ell)$
7. En cada una de las reacciones siguientes, indique cuál sustancia se oxida y cuál se reduce. Diga cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor. Asigne números de oxidación a todas las especies.
   (a) $Fe(s) + Br_2(\ell) \longrightarrow FeBr_2(s)$
   (b) $8\ HI(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow H_2S(ac) + 4\ I_2(s) + 4\ H_2O(\ell)$
   (c) $H_2O_2(ac) + 2\ Fe^{2+}(ac) + 2\ H_3O^+(ac) \longrightarrow 2\ Fe^{3+}(ac) + 4\ H_2O(\ell)$
8. Escoja cuatro elementos: un metal normal, un metal de transición, un no metal y un semiconductor. Por medio del índice de este texto, encuentre una reacción química en la que cada elemento aparezca como reactivo. Asigne números de oxidación a todos los elementos del lado de los reactivos y del de los productos, e identifique el agente oxidante y el agente reductor.
9. Conteste otra vez la pregunta 8, sólo que esta vez encuentre una reacción química en la que se produzca cada elemento.

Uso de semirreacciones para entener las reacciones redox

10. Escriba las semirreacciones para lo siguiente:
    (a) Oxidación de cinc a ion Zn^{2+}
    (b) Reducción de ion H_3O^+ a hidrógeno gaseoso
    (c) Reducción de ion Sn^{4+} a ion Sn^{2+}
    (d) Reducción de cloro a ion Cl^-
    (e) Oxidación de dióxido de azufre a ion sulfato en solución ácida
11. Escriba las semirreacciones para lo siguiente:
    (a) Reducción de ion MnO_4^- a ion Mn^{2+} en solución ácida
    (b) Reducción de ion $Cr_2O_7^{2-}$ a ion Cr^{3+} en solución ácida
    (c) Oxidación de gas hidrógeno a ion H_3O^+
    (d) Reducción de peróxido de hidrógeno a agua
    (e) Oxidación de óxido nítrico a ion nitrato en solución ácida
12. Para cada reacción de la pregunta 6, escriba las semirreacciones balanceadas.
13. Para cada reacción de la pregunta 7, escriba las semirreacciones balanceadas.
14. Balancee las siguientes reacciones redox, e identifique el agente oxidante y el agente reductor.
    (a) $CO(g) + O_3(g) \longrightarrow CO_2(g)$
    (b) $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ HCl(g)$
    (c) $H_2O_2(ac) + Ti^{2+}(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + Ti^{4+}(ac)$ en solución ácida
    (d) $Cl^-(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + MnO_2(s)$ en solución ácida
    (e) $FeS_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + SO_2(g)$
    (f) $O_3(g) + NO(g) \longrightarrow O_2(g) + NO_2(g)$
    (g) $Zn(Hg)(amalgama) + HgO(s) \longrightarrow ZnO(s) + Hg(\ell)$ en solución básica. (Ésta es la reacción de la batería de mercurio.)

15. Balancee las siguientes reacciones redox, e identifique el agente oxidante y el agente reductor.
(a) $FeO(s) + O_3(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s)$
(b) $P_4(s) + Br_2(\ell) \longrightarrow PBr_5(\ell)$
(c) $H_2O_2(ac) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + Co^{3+}(ac)$ en solución ácida
(d) $Cl^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + Cr^{3+}(ac)$ en solución ácida
(e) $CuFeS_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(s) + FeO(s) + SO_2(g)$
(f) $H_2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$
(g) $C_3H_8(g) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$ en solución ácida. (Ésta es la reacción que ocurre en una celda de combustible de propano.)

Celdas electroquímicas

16. Para la reacción redox $Cu^{2+}(ac) + Zn(s) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$, ¿por qué no podemos generar una corriente eléctrica colocando un trozo de cinc metálico y un trozo de cobre metálico en una solución que contiene $CuCl_2(ac)$ y $ZnCl_2(ac)$?

17. Explique la función del puente salino en una celda electroquímica.

18. Las reacciones estándar de media celda siempre se escriben como reacciones de oxidación o como reacciones de reducción?

19. Diga si la siguiente afirmación es verdadera o falsa. Si es falsa, reescríbala para hacerla verdadera: el valor del potencial de un electrodo cambia cuando la media reacción se multiplica por un factor. Es decir, $E°$ para $Li^+ + e^- \rightarrow Li$ es diferente de $E°$ para $2\ Li^+ + 2\ e^- \rightarrow 2\ Li$.

20. Se arma una celda voltaica con Pb(s) y $Pb(NO_3)_2(ac)$ en un compartimento y Zn(s) y $ZnCl_2(ac)$ en el otro. Un alambre externo conecta los dos electrodos, y un puente salino que contiene KNO_3 conecta las dos soluciones.
(a) En la reacción que favorece a los productos, cinc metálico se oxida a Zn^{2+}. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.
(b) ¿Qué media reacción ocurre en cada electrodo? ¿Cuál es el ánodo y cuál es el cátodo?
(c) Dibuje un diagrama de la celda, indicando la dirección del flujo de electrones fuera de la celda y del flujo de iones dentro de ella.

21. Se arma una celda voltaica con Sn(s) y $Sn(NO_3)_2(ac)$ en un compartimento y Ag(s) y AgCl(ac) en el otro. Un alambre externo conecta los dos electrodos, y un puente salino que contiene KNO_3 conecta las dos soluciones.
(a) En la reacción que favorece a los productos, Ag^+ se reduce a plata metálica. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para esta reacción.
(b) ¿Qué semirreacción ocurre en cada electrodo? ¿Cuál es el ánodo y cuál el cátodo?
(c) Dibuje un diagrama de la celda, indicando la dirección del flujo de electrones fuera de la celda y del flujo de iones dentro de ella.

Celdas electroquímicas y voltaje

22. Usted enciende una bombilla de 25 watts con la corriente de un acumulador de plomo de 12 volts. Después de 1 hora de operación, ¿cuánta energía ha consumido la bombilla? ¿Cuántos coulombs de carga se han extraído de la batería? Suponga una eficiencia del 100%. (Un watt es la transferencia de 1 J de energía en 1 s.)

23. Dibuje un diagrama del electrodo estándar de hidrógeno y describa su funcionamiento.

24. El cobre puede reducir el ion plata a plata metálica. En teoría, esta reacción podría usarse en una batería.

$$Cu(s) + 2\ Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2\ Ag(s)$$

(a) Escriba ecuaciones para las semirreacciones en cuestión.
(b) ¿Cuál media reacción es una oxidación y cuál es una reducción? ¿Cuál ocurre en el compartimento del ánodo y cuál en el del cátodo?

25. El cloro gaseoso puede oxidar el cinc metálico en una reacción que se ha sugerido como base para una batería. Escriba las semirreacciones en cuestión, indicando cuál es la oxidación y cuál es la reducción.

Uso de potenciales de celda estándar

26. ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte en la tabla 18.1? ¿Cuál es el agente reductor más fuerte? ¿Cuál es el agente oxidante más débil? ¿Y el agente reductor más débil?

27. Con los potenciales de reducción de la tabla 18.1, ordene los siguientes elementos de menor a mayor capacidad para funcionar como agentes reductores: (a) Cl_2, (b) Fe, (c) Ag, (d) Na, (e) H_2.

28. Utilizando los potenciales de reducción de la tabla 18.1, ordene los siguientes elementos de menor a mayor capacidad para funcionar como agentes oxidantes: (a) O_2, (b) H_2O_2, (c) $PbSO_4$, (d) H_2O.

29. Una de las reacciones redox más energéticas es la que ocurre entre F_2 gaseoso y litio metálico.
(a) Escriba las semirreacciones en cuestión. Indique cuál es la oxidación y cuál es la reducción.
(b) Según los datos de la tabla 18.1, ¿cuánto vale $E°$ para esta reacción?

30. Calcule el valor de $E°$ para cada una de las reacciones siguientes. En cada caso, decida si favorece o no a los productos.
(a) $I_2(s) + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ I^-(ac)$
(b) $Ag(s) + Fe^{3+}(ac) \longrightarrow Ag^+(ac) + Fe^{2+}(ac)$
(c) $Sn^{2+}(ac) + 2\ Ag^+(ac) \longrightarrow Sn^{4+}(ac) + 2\ Ag(s)$
(d) $2\ Zn(s) + O_2(g) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ Zn^{2+}(ac) + 4\ OH^-(ac)$

31. Considere las siguientes semirreacciones:

Semirreacción	**$E°$ (V)**
$Cl_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-(ac)$	1.36
$I_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-(ac)$	0.535
$Pb^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$V^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow V(s)$	−1.18

(a) ¿Cuál es el agente oxidante más débil?
(b) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte?
(c) ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?
(d) ¿Cuál es el agente reductor más débil?
(e) ¿Pb(s) reduce $V^{2+}(ac)$ a V(s)?
(f) ¿$I_2(g)$ oxida $Cl^-(ac)$ a $Cl_2(g)$?
(g) Nombre los elementos o iones que pueden ser reducidos por Pb(s).

32. Considere las siguientes semirreacciones:

Semirreacción	$E°$ (V)
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	1.61
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.80
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 2\,Hg(\ell)$	0.79
$Sn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Ni^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Al^{3+}(ac) + 3\,e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66

(a) ¿Cuál es el agente oxidante más débil?
(b) ¿Cuál es el agente oxidante más fuerte?
(c) ¿Cuál es el agente reductor más fuerte?
(d) ¿Cuál es el agente reductor más débil?
(e) ¿Sn(s) reduce $Ag^{2+}(ac)$ a Ag(s)?
(f) ¿Hg(l) reduce $Sn^{2+}(ac)$ a Sn(s)?
(g) Indique los iones que pueden reducirse por Sn(s)?
(h) ¿Qué metales pueden oxidarse por $Ag^+(ac)$?

33. En teoría, podría constuirse una batería con aluminio metálico y cloro gaseoso.
(a) Escriba una ecuación balanceada para la reacción que ocurriría en una batería empleando las semirreacciones $Al^{3+}(ac)/Al(s)$ y $Cl_2(g)/Cl^-(ac)$.
(b) Indique cuál semirreacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo. ¿Qué polaridad tiene cada electrodo?
(c) Calcule el potencial estándar, $E°$, de la batería.

$E°$ y energía libre de Gibbs

34. Escoja las respuestas correctas: en una reacción química que favorece a los productos, el potencial de celda estándar, $E°$, es (mayor/menor) que cero y el cambio de energía libre de Gibbs, $\Delta G°$ es (mayor/menor) que cero.

35. Para cada una de las reacciones de la pregunta 30, calcule el cambio de energía libre de Gibbs, $\Delta G°$.

36. La hidracina, N_2H_4, puede servir como agente reductor en una celda de combustible.

$$N_2H_4(ac) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(\ell)$$

(a) Si $\Delta G°$ para la reacción es −607 kJ, calcule el valor esperado de $E°$ para la reacción.
(b) Suponga que la reacción se escribe con todos los coeficientes multiplicados por 1. Determine $\Delta G°$ y $E°$ para esta nueva reacción.

37. El potencial de celda estándar para la oxidación de Mg por Br_2 es de 3.45 V.

$$Br_2(\ell) + Mg(s) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\,Br^-(ac)$$

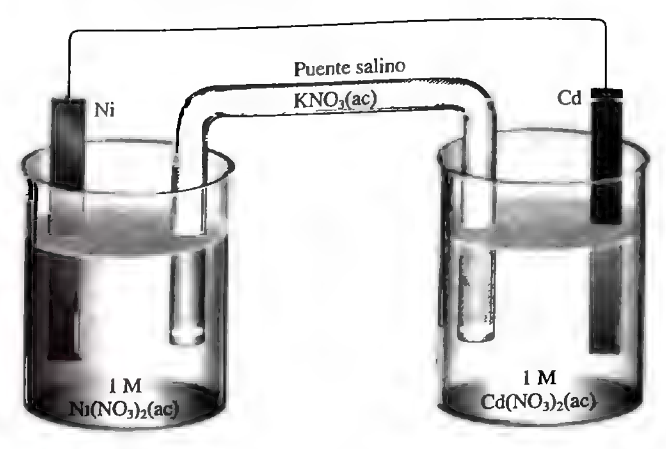
(a) Calcule $\Delta G°$ para esta reacción.
(b) Suponga que la reacción se escribe con todos los coeficientes multiplicados por 1. Determine $\Delta G°$ y $E°$ para esta nueva reacción.

38. El potencial de celda estándar, $E°$, para la reacción de Zn(s) y $Cl_2(g)$ es 2.12 V. Escriba la ecuación química para la reacción de 1 mol de cinc. Determine el cambio estándar de energía libre, $\Delta G°$, para esta reacción.

Baterías comunes

39. ¿Qué ventajas y desventajas tiene el acumulador de plomo?

40. Las baterías nicad son recargables y suelen usarse en aparatos inalámbricos. Aunque tales baterías realmente funcionan en condiciones básicas, imagine una celda electroquímica que tiene la siguiente configuración.



(a) Escriba una ecuación iónica neta balanceada que muestre la reacción que ocurre en la celda.
(b) ¿Qué se oxida? ¿Qué se reduce? ¿Cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor?
(c) ¿Cuál es el ánodo y cuál es el cátodo?
(d) ¿Qué $E°$ tiene la celda?
(e) ¿En qué dirección fluyen los electrones por el alambre externo?
(f) Si el puente salino contiene KNO_3, ¿hacia cuál compartimento migrarán los iones NO_3^-?

41. Considere la celda nicad de la pregunta anterior.
(a) Si la concentración de Cd^{2+} se reduce a 0.010 M y $[Ni^{2+}]$ = 1.0 M, ¿la fem de la celda será menor o mayor que cuando la concentración de $Cd^{2+}(ac)$ era 1.0 M? Explique su respuesta en términos del principio de Le Chatelier.
(b) Comience con 1.0 L de cada solución. Ambas soluciones son inicialmente 1.0 M respecto a las especies disueltas. Cada electrodo pesa 50.0 g al principio. Si se extrae 0.050 A de la batería, ¿cuánto tiempo durará?

Celdas de combustible

42. ¿Qué diferencias hay entre una celda de combustible y una batería?

43. Describa las partes principales de una celda de combustible H_2/O_2. ¿Qué reacción ocurre en el cátodo? ¿Y en el ánodo? ¿Cuál es el producto de la reacción de la celda?

44. Se ha propuesto a la hidracina, N_2H_4, como combustible de una celda de combustible en la que el agente oxidante es oxígeno. Las reacciones son

$$N_2H_4(ac) + 4\,OH^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 4\,H_2O(\ell) + 4\,e^-$$
$$O_2(g) + 2\,H_2O(\ell) + 4\,e^- \longrightarrow 4\,OH^-(ac)$$

(a) ¿Cuál reacción ocurre en el ánodo y cuál en el cátodo?

(b) Escriba la reacción neta de la celda.
(c) Si la celda debe producir 0.50 A de corriente durante 50.0 h, ¿qué masa en gramos de hidracina debe haber?
(d) ¿Qué masa en gramos de O_2 debe estar disponible para reaccionar con la masa de N_2H_4 determinada en la parte (c)?

Electrólisis: reacciones que favorecen a los reactivos

45. Escriba ecuaciones químicas para la electrólisis de sales disueltas de tres halogenuros de metales alcalinos distintos para producir los halógenos y metales correspondientes.
46. Extraiga de la tabla 18.1 todos los iones metálicos acuosos que se puedan reducir por electrólisis al metal correspondiente.
47. Extraiga de la tabla 18.1 todas las especies que se puedan oxidar por electrólisis, y determine los productos.
48. Nombre los productos de la electrólisis de una solución acuosa 1 M de NaBr. ¿Qué especies están presentes en solución? ¿Qué se forma en el cátodo? ¿Qué se forma en el ánodo?
49. Para cada una de las soluciones siguientes, indique qué reacciones ocurren en el ánodo y en el cátodo durante la electrólisis.
(a) $NiBr_2$(ac)
(b) NaI(ac)
(c) $CdCl_2$(ac)
(d) CuI_2(ac)
(e) MgF_2(ac)
(f) HNO_3(ac)

Conteo de electrones

50. Una corriente de 0.015 A se pasa por una solución de $AgNO_3$ durante 155 minutos. ¿Qué masa de plata se deposita en el cátodo?
51. Se pasa corriente por una solución que contiene Ag^+(ac). ¿Cuánta plata había en la solución si toda se depositó como Ag metálica por electrólisis durante 14.5 minutos con una corriente de 1.0 mA?
52. Se pasa una corriente de 2.50 A a través de una solución de $Cu(NO_3)_2$ durante 2.00 horas. ¿Qué masa de cobre se deposita en el cátodo?
53. Se pasa una corriente de 0.0125 A por una solución de $CuCl_2$ durante 2.00 horas. ¿Qué masa de cobre se deposita en el cátodo y qué volumen de Cl_2(g) (en mL a TPE) se produce en el ánodo?
54. La principal media reacción de reducción que ocurre en la celda en la que se electrolizan Al_2O_3 y sales de aluminio es Al^{3+}(ac) + 3 e^- $\longrightarrow$ Al(s). Si la celda opera a 5.0 V y 1×10^5 A, ¿qué masa (en gramos) de aluminio metálico se puede producir en 8.0 h?
55. El ion vanadio(II) se puede producir por electrólisis de una sal de vanadio(III) en solución. ¿Durante cuánto tiempo debe efectuarse una electrólisis para convertir 0.125 L de V^{3+}(ac) 0.015 M totalmente en V^{2+}(ac) empleando una corriente de 0.268 A?
56. Las reacciones que ocurren en un acumulador de plomo se dan en la sección 18.7. Una batería típica podría tener una especificación de 50 amperes-hora. Esto significa una capacidad para suministrar 50 amperes durante 1.0 hora o 1.0 A durante 50 horas. Si suministra 1.0 A durante 20 horas, ¿qué masa de plomo se consume en el proceso?
57. Se ha demostrado que puede construirse una batería eficaz utilizando la reacción entre Al metálico y O_2 del aire. Si el ánodo de Al de esta batería es un trozo de aluminio de 84 g, ¿durante cuántas horas podrá producir 1.0 A de electricidad esta batería?
58. Se usa una pila seca para suministrar una corriente de 250 mA durante 20 min. ¿Qué masa de Zn se consume?
59. Si una batería de mercurio suministra la misma corriente que en la pregunta anterior, ¿qué masa de Hg se produce en el cátodo?
60. Suponiendo que la reacción en el ánodo de la batería de litio es

$$Li(s) \longrightarrow Li^+(ac) + e^-$$

y la reacción en el ánodo del acumulador de plomo es

$$Pb(s) + HSO_4^-(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\,e^- + H_3O^+(ac)$$

compare las masas de metal que se consumen cuando cada una de estas baterías suministra una corriente de 1 A durante 10 minutos.
61. Una celda de combustible hidrógeno/oxígeno opera con la sencilla reacción

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(\ell)$$

Si la celda se diseña de modo que produzca una corriente de 1.5 A, ¿cuánto tiempo puede operar si hay oxígeno en exceso y sólo suficiente hidrógeno para llenar un tanque de 1.0 L a una presión de 200 Atm a 25 °C?
62. El flúor se prepara por electrólisis de HF anhidro:

$$2\,HF(\ell) \longrightarrow H_2(g) + F_2(g)$$

Las celdas electrolíticas típicas operan a 4000-6000 A y 8-12 V. Una planta a gran escala puede producir unas 9 tons de F_2 gaseoso al día.
(a) ¿Qué masa en gramos de HF se consume?
(b) Utilizando el factor de conversión de 3.60×10^6 J/kwh, ¿cuánta energía en kilowatts-hora consume una celda que opera a 6.0×10^3 A a 12 V durante 24 h?

Preguntas generales

63. Una batería de automóvil de 12 V consiste en seis celdas del tipo descrito en la sección 18.7. Las celdas se conectan en serie de modo que la misma corriente fluye por todas ellas. Calcule la diferencia de potencial eléctrico teórica mínima necesaria para recargar una batería de automóvil. (Suponga concentraciones de estado estándar.) Compare su respuesta con el voltaje máximo que puede proporcionar la batería. Suponiendo que cada placa de plomo de una batería de automóvil pesa 10.0 kg, y que hay suficiente PbO_2 disponible, ¿cuánto trabajo puede obtenerse como máximo de la batería?
64. Tres celdas electrolíticas se conectan en serie de modo que la misma corriente fluye por todas ellas durante 20 min. En la celda A se deposita 0.0234 g de Ag desde una solución de $AgNO_3$(ac); la celda B contiene $Cu(NO_3)_2$(ac); y la celda C contiene $Al(NO_3)_3$(ac). ¿Qué masa de Cu se depositará en la celda B? ¿Qué masa de Al se depositará en la celda C?
65. Los compuestos orgánicos fluorados son importantes comercialmente, pues se usan como herbicidas, retardadores de flama y extinguidores de incendios, entre otras cosas. Una reacción como

$$CH_3SO_2F + 3\,HF \longrightarrow CF_3SO_2F + 3\,H_2$$

en realidad se efectúa electroquímicamente con HF como disolvente.

(a) Dibuje una estructura de puntos para CH_3SO_2F. (S es el átomo "central", con el átomo de O, el de F y el grupo CH_3 unidos a él.) ¿Qué geometría rodea al átomo de S? ¿Qué ángulos tienen los enlaces O—S—O y O—S—F?
(b) Si se descomponen por electrólisis 150 g de CH_3SO_2F, ¿cuántos gramos de HF se requieren y cuántos gramos de cada producto pueden aislarse?
(c) Se produce H_2 en el ánodo o en el cátodo de la celda electrolítica?
(d) Una celda electrolítica típica opera a 8.0 V y una corriente baja, digamos 250 A. ¿Cuántos kilowatts-hora de energía consume una celda así en 24 h?

Aplicación de conceptos

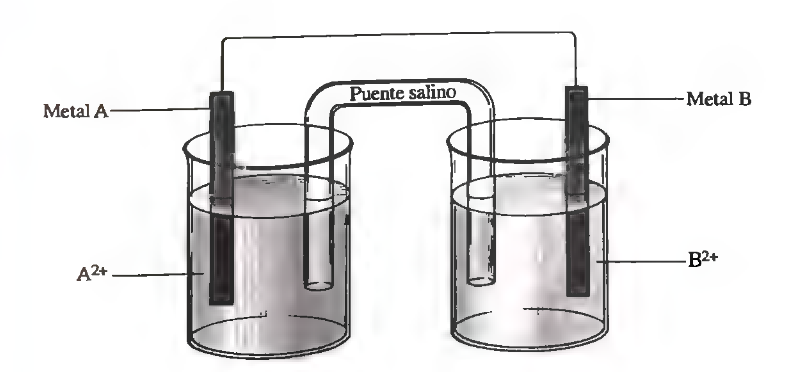
66. Cuatro metales, A, B, C y D, exhiben las siguientes propiedades:
(a) Sólo A y C reaccionan con HCl 1.0 M para dar H_2 gaseoso.
(b) Cuando C se añade a soluciones de iones de los otros metales, se forman A, B y D metálicos.
(c) El metal D reduce los iones B^{n+} para dar B metálico y iones D^{n+}. Con base en esta información, acomode los cuatro metales de menor a mayor capacidad para actuar como agentes reductores.

67. La matriz que sigue da los potenciales de las diez posibles celdas electroquímicas armadas a partir de los elementos A, B, C, D y E y sus respectivos iones en solución. Con los datos de la matriz, establezca una tabla de potenciales de reducción estándar similar a la tabla 18.1. Asigne un potencial de reducción de 0.00 V al elemento que quede a la mitad de la serie.

68. Cuando la celda electroquímica que se muestra en la parte inferior de la página opera durante varias horas, la solución verde se vuelve más pálida y la amarilla se oscurece.
(a) ¿Qué se oxida? ¿Qué se reduce?
(b) ¿Cuál es el agente oxidante? ¿Y el agente reductor?
(c) ¿Cuál es el ánodo? ¿Cuál es el cátodo?
(d) Escriba ecuaciones para las semirreacciones.
(e) ¿Cuál metal gana masa?
(f) ¿En qué dirección se transfieren electrones por el alambre externo?
(g) Si el puente salino contiene KNO_3(ac), ¿hacia cuál solución migrarán los iones K^+?

69. Se prepara una celda electrolítica con Cd(s) en $Cd(NO_3)_2$(ac) y Zn(s) en $Zn(NO_3)_2$(ac). Inicialmente, ambos electrodos pesan 5.00 g. Después de operar la celda varias horas, el electrodo del compartimento de la izquierda pesa 4.75 g.
(a) ¿Qué electrodo está en el compartimento izquierdo?
(b) ¿La masa del electrodo del compartimento derecho aumenta, disminuye o no cambia? Si la masa cambia, ¿qué nuevo valor tiene?
(c) La masa de la solución del compartimento derecho aumenta, disminuye o no cambia?
(d) ¿El volumen del electrodo del compartimento derecho aumenta, disminuye o no cambia? Si el volumen cambia, ¿qué nuevo valor tiene?

	A(s) en A^{n+}(ac)	B(s) en B^{n+}(ac)	C(s) en C^{n+}(ac)	D(s) en D^{n+}(ac)
E(s) en E^{n+}(ac)	+0.21 V	+0.68 V	+0.37 V	+0.56 V
D(s) en D^{n+}(ac)	+0.35 V	+1.24 V	+0.93 V	—
C(s) en C^{n+}(ac)	+0.58 V	+0.31 V	—	—
B(s) en B^{n+}(ac)	+0.89 V	—	—	—



CAPÍTULO

19 Química nuclear

Descarga de bombas nucleares para ser desarmadas en las instalaciones del Departamento de Energía de Estados Unidos cerca de Amarillo, Texas. Estos desechos nucleares militares contienen plutonio 239 radiactivo. • ¿Qué tipo de radiación emite, y cuánto tiempo siguen siendo radiactivos los desechos? El problema sinóptico al final del capítulo explora la síntesis y naturaleza del plutonio 239. *(U.S. Department of Energy)*

Los términos "nuclear" y "radiactividad" son para algunos dos de las palabras más cargadas de emoción de todo el idioma, y muchos las asocian sólo a consecuencias catastróficas, como el bombardeo de Hiroshima y Nagasaki que puso fin a la Segunda Guerra Mundial. No obstante, es importante darse cuenta de que la radiactividad está en todos lados, que es un fenómeno natural causado por cambios en los núcleos inestables. Si se usa correctamente, la radiactividad y otros fenómenos nucleares tienen muchas aplicaciones benéficas: la generación de electricidad, el diagnóstico y tratamiento de enfermedades y la conservación de alimentos. Un informe del National Research Council dice que: "El vigor y prosperidad futuros de la medicina, ciencia, tecnología y defensa nacional de Estados Unidos dependen del uso y desarrollo continuados de las técnicas nucleares y del uso de isótopos radiactivos."

La química nuclear, un tema que eslabona la física con la química, tiene un impacto importante sobre nuestra sociedad. Ya se usan ampliamente isótopos radiactivos en medicina; algunas de las técnicas de diagnóstico más modernas como las exploraciones PET dependen de la radiactividad. Es posible que el hogar del lector esté protegido por un detector de humo que contiene un elemento radiactivo, y muchas investigaciones en todos los campos de la ciencia emplean elementos radiactivos y sus compuestos. La seguridad nacional de Estados Unidos desde la Segunda Guerra Mundial ha dependido de las armas nucleares, y más de 30 naciones dependen de los reactores nucleares como fuente de electricidad. Sea cual sea la razón que tuvo usted para tomar un curso universitario de química —prepararse para una carrera científica o simplemente ampliar sus conocimientos como ciudadano preocupado— debe saber algo acera de la química nuclear. Por tanto, en este capítulo estudiaremos los cambios en el núcleo atómico y sus efectos, la fisión y fusión de núcleos y la energía que puede obtenerse de tales cambios, las unidades empleadas para medir la radiactividad y los usos de los isótopos radiactivos.

El 2 de agosto de 1939, a punto de estallar la Segunda Guerra Mundial, Albert Einstein envió una carta al presidente Franklin D. Roosevelt. En dicha carta, que cambió profundamente el curso de la historia, Einstein llamaba la atención hacia ciertos trabajos que se estaban efectuando sobre la física del núcleo atómico. Él decía que, en su opinión y en la de otros científicos, estos trabajos sugerían la posibilidad de "convertir el uranio en una nueva e importante fuente de energía . . . y [que era] concebible . . . construir con él bombas extremadamente potentes de un nuevo tipo . . . ".

¡Potentes en verdad! La carta de Einstein marcó el inicio del Proyecto Manhattan, que culminó con la detonación de la primera bomba atómica a las 5:30 AM del 16 de julio de 1945 en el desierto de Nuevo México. El resto del mundo se enteró de la potencia que encierra el núcleo atómico unas semanas después, el 6 y el 9 de agosto, cuando Estados Unidos lanzó bombas nucleares sobre Japón. Se dice que J. Robert Oppenheimer, el director del proyecto de la bomba atómica, recordó las siguientes palabras de la épica sagrada hindú, el *Bhagavad-Gita*, en el momento en que estalló la primera bomba atómica.

"Si el brillo de mil soles
Estallara en un instante sobre el cielo,
Sería como el esplendor del Poderoso . . .
Ahora soy Muerte,
El destructor de mundos."

The Making of the Atomic Bomb por Richard Rhodes (Simon and Schuster, 1986) es una historia detallada de la exploración de la física atómica en este siglo y de los sucesos que culminaron en la invención de las armas atómicas. Recomendamos sobremanera este ameno libro.

Desde 1945, cuando las armas nucleares se usaron por primera y —afortunadamente— única vez en la guerra, varias naciones han creado y acumulado armas nucleares más potentes. Con el fin de la Guerra Fría, los temores de un holocausto nuclear se están desvaneciendo, y se han firmado tratados de desarme nuclear recientes entre Estados Unidos y la antigua Unión Soviética para eliminar el plutonio 239 y otros combustibles nucleares de las ojivas (véase Química en las noticias, sección 19.6). No obstante, los temores han sido reemplazados hasta cierto punto por la preo-

cupación de que un gran número de naciones ha desarrollado armas nucleares. Durante muchos años, la respetada publicación *The Bulletin of Atomic Scientists* ha usado el símbolo de un reloj con sus manecillas cerca de la fatídica media noche (que representa la aniquilación nuclear) para ilustrar el peligro que enfrenta el mundo por las armas atómicas. Incluso con el fin de la Guerra Fría, las manecillas apenas han retrocedido un poco de la media noche.

19.1 LA NATURALEZA DE LA RADIACTIVIDAD

Muchos minerales, llamados fosforescentes, brillan durante cierto tiempo después de ser estimulados al exponerlos a la luz solar o a la luz ultravioleta. (Tal vez usted tenga un poco de estos materiales en las manecillas de su reloj o en un cartel de "luz negra".) En 1896, el físico francés Antoine Henri Becquerel estudiaba este fenómeno, llamado *fosforescencia*, cuando descubrió accidentalmente la radiactividad. París estuvo muy nublado en febrero de ese año, lo que limitó las oportunidades de Becquerel para exponer los minerales a la luz solar y verificar si eran fosforescentes. Mientras esperaba un día soleado, Becquerel guardó en un cajón una placa fotográfica envuelta en papel negro junto con una sal de uranio, material que sabía era fosforescente. Para su gran asombro, apareció la imagen de la sal de uranio en la placa que había estado en el cajón protegida de la luz solar. Becquerel se dio cuenta de que había observado una radiación penetrante que provenía de un material que no había sido estimulado por la luz.

Becquerel efectuó muchos experimentos más y encontró que el uranio metálico puro producía las mismas emisiones que las sales de uranio, pero más fuertes aún. Esto era lógico si la radiación era una propiedad del metal y no dependía de su forma de combinación química. Sin embargo, nunca antes se había observado que un metal puro fuera fosforescente. Becquerel estaba totalmente desconcertado. ¿De dónde provenía toda esa energía? La radiación nada tenía que ver con la fosforescencia. Becquerel abandonó estos trabajos durante varios años, pero Marie Curie y su esposo Pierre los continuaron, y posteriormente llamaron radiactividad al fenómeno.

Si desea saber más sobre los experimentos efectuados por Becquerel y los Curie, véase H.F. Walton, *Journal of Chemical Education*, vol. 69, pág. 10, 1992.

Uno de los primeros hallazgos de Marie Curie fue confirmar la observación de Becquerel de que el uranio metálico mismo era radiactivo, y que el grado en que una muestra que contenía uranio era radiactiva dependía del porcentaje de uranio presente. Ella quedó asombrada cuando probó con la pechblenda, una mena común que contiene uranio y otros metales (como plomo, bismuto y cobre) y encontró que era todavía más radiactiva que el uranio puro. Finalmente, los Curie descubrieron el elemento que sigue al bismuto en la tabla periódica, al cual llamaron *polonio* por la patria de Marie, Polonia. Ambos aislaron también otro elemento nuevo y altamente radiactivo, el *radio*.

En Inglaterra más o menos por la misma época, sir J. J. Thomson y su discípulo, Ernest Rutherford, estudiaban la radiación del uranio y el torio ***(⇐ pág. 43, Retrato de un científico)***. Rutherford encontró que "Están presentes por lo menos dos tipos de radiación distintos, uno que se absorbe fácilmente, y al que llamamos por comodidad radiación α (alfa), y otro de carácter más penetrante que llamaremos radiación β (beta)". Rutherford descubrió que la **radiación alfa** se compone de partículas que, al pasar por un campo eléctrico, son atraídas hacia el lado negativo del campo ***(⇐ pág. 38, Figura 2.8)***; de hecho, sus estudios posteriores revelaron que estas **partículas alfa (α)** son núcleos de helio, $^{4}_{2}He^{2+}$, que salen despedidos a alta velocidad de un elemento radiactivo (Tabla 19.1). Como cabría esperar de partículas tan pesadas, su poder de penetración es limitado y pueden ser detenidas por la piel, la ropa o varias hojas de papel ordinario (Figura 19.1).

Animado por los Curie, Becquerel reanudó el estudio de la radiación. Él averiguó que la radiación del uranio era afectada por los campos magnéticos y consistía en dos tipos de partículas, que ahora sabemos son partículas α y β.

TABLA 19.1 Características de las emisiones α, β y γ

Nombre	Símbolo	Carga	Masa (g/partícula)
Alfa	${}^{4}_{2}He^{2+}$, ${}^{4}_{2}\alpha$	+2	6.65×10^{-24}
Beta	${}^{0}_{-1}e$, ${}^{0}_{-1}\beta$	−1	9.11×10^{-28}
Gamma	${}^{0}_{0}\gamma$, γ	0	0

En el mismo experimento, Rutherford encontró que la **radiación beta** (β) debía estar constituida por partículas con carga negativa, ya que el haz de radiación era atraído por la placa eléctricamente positiva. Trabajos posteriores de Becquerel mostraron que estas partículas tienen una carga eléctrica y una masa iguales a las del electrón. Así pues, las **partículas beta** son electrones expulsados a gran velocidad de algunos núcleos radiactivos. Son más penetrantes que las partículas alfa, ya que se requiere un trozo de aluminio con un espesor de por lo menos $\frac{1}{8}$ de pulgada (3.2 cm) para detenerlas, y penetran aproximadamente 1 cm en los huesos o tejidos vivos.

Rutherford protegió su posición al decir que había *al menos* dos tipos de radiación. Efectivamente, un tercer tipo fue descubierto posteriormente por P. Villard, de Francia, quien lo llamó **radiación gamma (γ)**, al utilizar la tercera letra del alfabeto griego para continuar con el esquema de Rutherford. A diferencia de los rayos alfa y beta, que son partículas, los rayos gamma son una forma de radiación electromagnética como los rayos x y no son afectados por un campo eléctrico (*← pág. 38, Figura 2.8*). La radiación gamma es la más penetrante, y puede atravesar totalmente el cuerpo humano. Se requieren gruesas capas de plomo o de concreto para detener los rayos gamma.

19.2 REACCIONES NUCLEARES

Ecuaciones para las reacciones nucleares

Ernest Rutherford descubrió que el radio no sólo emite partículas alfa, sino que al hacerlo también produce el gas radiactivo radón. Tales observaciones llevaron a Rutherford y a Frederick Soddy, en 1902, a proponer la revolucionaria teoría de que *la radiactividad es el resultado de una transformación natural de un isótopo de un elemento en el isótopo de un elemento distinto.* En tales cambios, llamados **reacciones nucleares** o *transmutaciones*, un núcleo inestable (el *núcleo padre*) emite radiación en forma espontánea y se convierte en un núcleo más estable de un elemento diferente (el *núcleo hijo*). Así, el resultado de una reacción nuclear es un cambio en el

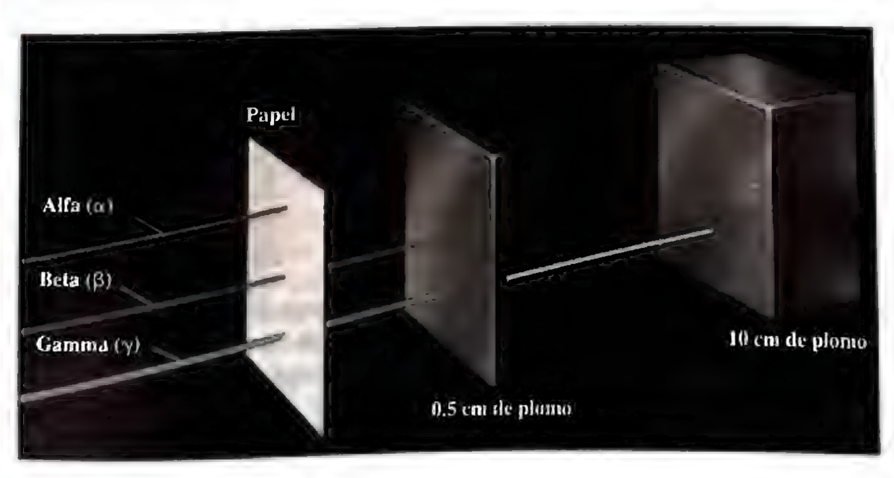


Figura 19.1 Capacidad de penetración relativa de los tres tipos principales de radiación nuclear. Las pesadas y altamente cargadas partículas alfa (${}^{4}_{2}He^{2+}$) son las que más fuertemente interactúan con la materia y por ello basta una hoja de papel o una capa de piel para detenerlas. Las partículas beta (electrones) son más ligeros y tienen menor carga, así que interactúan más débilmente con la materia; 0.5 cm de plomo las detienen. Los rayos gamma son fotones sin carga y sin masa, así que son los más penetrantes.

Tenga presente que, cuando un átomo radiactivo se desintegra, la emisión de una partícula cargada deja atrás un átomo cargado. Así, cuando radio 226 se desintegra produce un catión de helio 4 (He^{2+}) y un anión de radón 222 (Rn^{2-}). Por convención, en las ecuaciones balanceadas de reacciones nucleares no se muestran las cargas de los iones.

Recuerde que el número atómico es el número de protones que hay en el núcleo de un átomo; el número de masa es el número de protones más neutrones en un núcleo.

número atómico y a menudo también un cambio en el número de masa. Por ejemplo, la reacción estudiada por Rutherford puede escribirse así:

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{222}_{86}\text{Rn}$$

En esta ecuación balanceada los subíndices son los números atómicos y los superíndices son los números de masa.

En un cambio químico, los átomos de las moléculas y iones se reacomodan, pero no se crean ni destruyen; el número de átomos sigue siendo el mismo. De forma similar, en las reacciones nucleares el número total de partículas nucleares, o **nucleones** (protones y neutrones), se mantiene constante. Sin embargo, lo esencial de las reacciones nucleares es que un nucleón se puede transformar en un nucleón distinto. Un protón se puede convertir en un neutrón o un neutrón se puede convertir en un protón, pero el número total de nucleones no cambia. Por tanto, *la suma de los números de masa de los núcleos que reaccionan debe ser igual a los números de masa de los núcleos producidos*. Además, para mantener el balance de carga, *la suma de los números atómicos de los productos debe ser igual a la suma de los números atómicos de los reactivos.* Podemos verificar estos principios para la ecuación nuclear anterior.

	$^{226}_{88}\text{Ra}$	$\longrightarrow$	$^{4}_{2}\text{He}$	+	$^{222}_{86}\text{Rn}$
	radio 226		partícula alfa		radón 222
Número de masa: (protones + neutrones)	226	$\longrightarrow$	4	+	222
Número atómico: (protones)	88	$\longrightarrow$	2	+	86

Emisión de partículas alfa y beta

Una forma en que un isótopo radiactivo puede desintegrarse es expulsando una partícula alfa del núcleo. Podemos ilustrar esto con la conversión de uranio en torio por la siguiente reacción:

	$^{234}_{92}\text{U}$	$\longrightarrow$	$^{4}_{2}\text{He}$	+	$^{230}_{90}\text{Th}$
	uranio 234		partículas alfa		torio 230
Número de masa:	234	$\longrightarrow$	4	+	230
Número atómico:	92	$\longrightarrow$	2	+	90

Es evidente que en la emisión alfa *el número atómico se reduce en dos unidades y el número de masa disminuye en cuatro unidades por cada partícula alfa emitida.*

Otra forma en que un isótopo puede desintegrarse es por emisión de una partícula beta. Por ejemplo, la pérdida de una partícula beta por el uranio 239 se representa así:

	$^{239}_{92}\text{U}$	$\longrightarrow$	$^{0}_{-1}\text{e}$	+	$^{239}_{93}\text{Np}$
	uranio 239		partícula beta		neptunio 239
Número de masa:	239	$\longrightarrow$	0	+	239
Número atómico:	92	$\longrightarrow$	-1	+	93

¿Cómo es que un núcleo, formado sólo por protones y neutrones, incrementa su número de protones expulsando un electrón durante la emisión beta? En general se acepta que esto comprende una serie de reacciones, pero el proceso neto es

$^{1}_{0}\text{n}$	$\longrightarrow$	$^{0}_{-1}\text{e}$	+	$^{1}_{1}\text{p}$
neutrón		electrón		protón

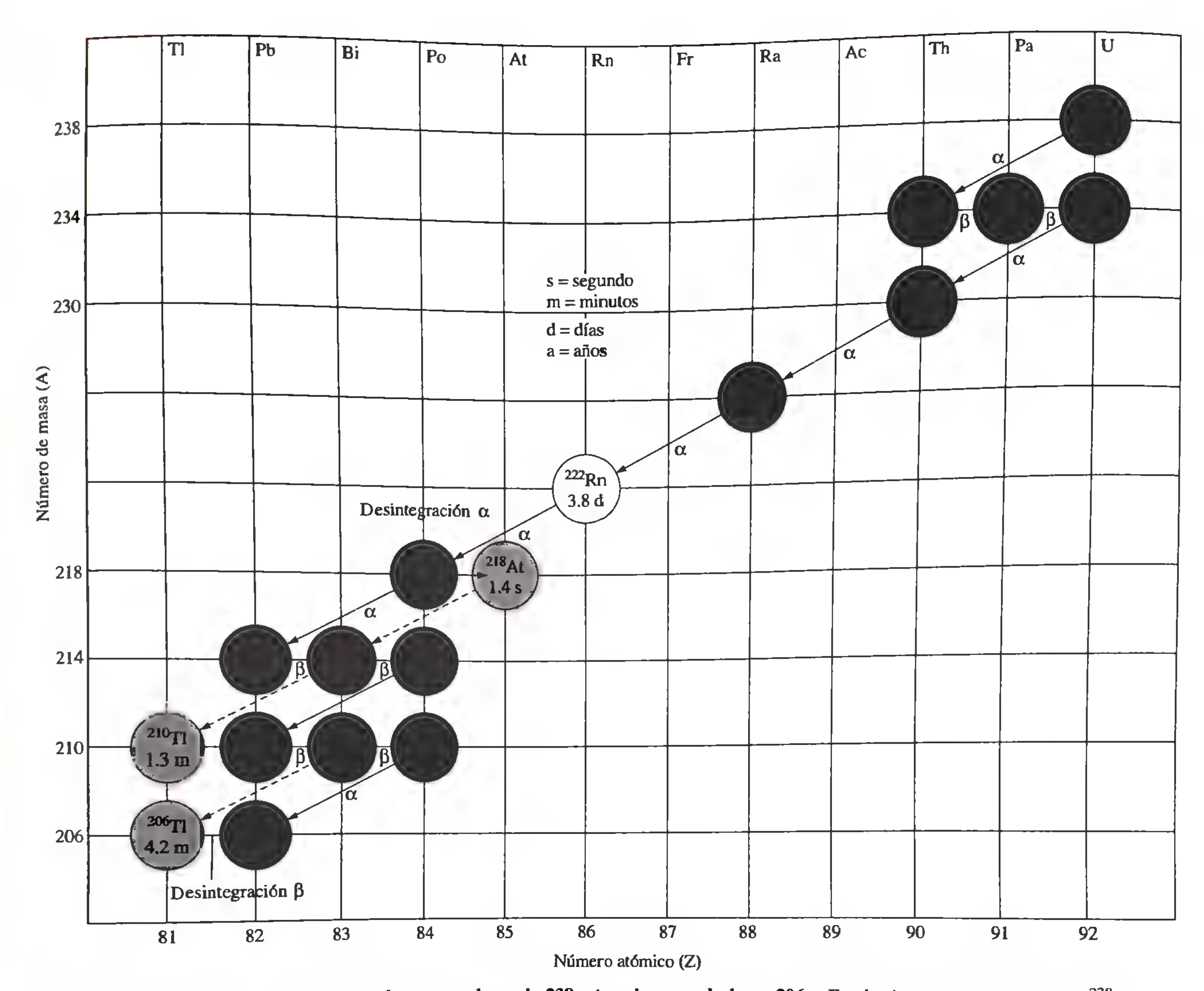


Figura 19.2 **Serie radiactiva que comienza con el uranio 238 y termina con el plomo 206.** En el primer paso, por ejemplo, ^{238}U emite una partícula α para dar torio 234. Este isótopo radiactivo emite entonces una partícula β para dar protactinio 234. Luego, $^{234}_{91}$Pa emite otra partícula β para continuar la serie, que termina en $^{206}_{82}$Pb. Se da la vida media de cada isótopo (vea la Sección 19.4). Las unidades de tiempo son s = segundos, m = minutos, d = días y a = años.

donde usamos el símbolo p para el protón. *La expulsión de una partícula beta siempre implica la formación de un nuevo elemento cuyo número atómico es una unidad mayor que el del núcleo que se desintegra.* Sin embargo, el número de masa no cambia porque no se ha emitido un protón ni un electrón.

En muchos casos, la emisión de una partícula alfa o beta da como resultado la formación de un isótopo que también es inestable y por tanto radiactivo. Así, el nuevo isótopo radiactivo podría sufrir varias transformaciones sucesivas hasta producirse finalmente un isótopo estable, no radiactivo. Un núcleo formado como resultado de una emisión alfa o beta a menudo es un estado excitado y así emite también un rayo γ. Una serie así de reacciones se llama **serie radiactiva,** la cual comienza con el uranio 238 y termina con el plomo 206, como se aprecia en la figura 19.2. El primer paso de la serie es

$$^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{234}_{90}\text{Th}$$

Un núcleo formado como resultado de una emisión alfa o beta casi siempre está en un estado excitado, así que también emite un rayo γ.

y la ecuación para el paso final, la conversión de polonio 210 en plomo 206, es

$$^{210}_{84}Po \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{206}_{82}Pb$$

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 19.1 Serie radiactiva

Los pasos segundo, tercero y cuarto de la serie del uranio 238 de la figura 19.2 son la emisión de una partícula β, luego otra partícula β y por último una partícula α. Escriba ecuaciones que muestren los productos de estos pasos.

Respuesta **Segundo paso:** $^{234}_{90}Th \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{234}_{91}Pa$;

Tercer paso: $^{234}_{91}Pa \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{234}_{92}U$

Cuarto paso: $^{234}_{92}U \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{230}_{90}Th$

Explicación El producto del primer paso, torio 234, es nuestro punto de partida. La figura 19.2 muestra que el número de masa no cambia durante el segundo paso, pero el número atómico aumenta en 1 a 91, resultado que se muestra con la ecuación balanceada

$$^{234}_{90}Th \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{234}_{91}Pa$$

torio 234 protactinio 234

En el tercer paso, la figura 19.2 muestra que el número de masa otra vez se mantiene constante, y que el número atómico aumenta en 1 otra vez.

$$^{234}_{91}Pa \longrightarrow ^{0}_{-1}e + ^{234}_{92}U$$

protactinio 234 uranio 234

Por último, el cuarto paso es la emisión de una partícula alfa, así que bajan tanto el número de masa como el número atómico. Esto se confirma en la figura 19.2.

$$^{234}_{92}U \longrightarrow ^{4}_{2}He + ^{230}_{90}Th$$

uranio 234 torio 230

Práctica de resolución de problemas 19.1

(a) Escriba una ecuación que muestre la emisión de una partícula alfa por un isótopo de neptunio, $^{237}_{93}Np$, para producir un isótopo de protactinio.
(b) Escriba una ecuación que muestre la emisión de una partícula beta por azufre 35, $^{35}_{16}S$, para producir un isótopo de cloro.

Ejercicio 19.1 Serie radiactiva

La serie del actinio comienza con uranio 235, $^{235}_{92}U$, y termina con plomo 207, $^{207}_{82}Pb$. Los primeros cinco pasos incluyen la emisión de partículas α, β, α, α y β, respectivamente. Identifique el isótopo radiactivo que se produce en cada uno de estos pasos, a partir del uranio 235.

Otros tipos de desintegración radiactiva

Además de la desintegración radiactiva por emisión de radiación alfa, beta y gamma, se observan otros procesos de desintegración. Por ejemplo, algunos núcleos se desintegran emitiendo un **positrón,** $^{0}_{+1}e$ o β^{+}, que de hecho es un electrón con carga positiva. Por ejemplo, la emisión de positrones por el polonio 207 da pie a la formación de bismuto 207.

	$^{207}_{84}Po$	$\longrightarrow$	$^{0}_{+1}e$	+	$^{207}_{83}Bi$
	polonio 207		positrón		bismuto 207
Número de masa:	207	$\longrightarrow$	0	+	207
Número atómico:	84	$\longrightarrow$	+1	+	83

Observe que esto es lo contrario de la desintegración beta, porque la emisión de un positrón causa un *decremento* del número atómico.

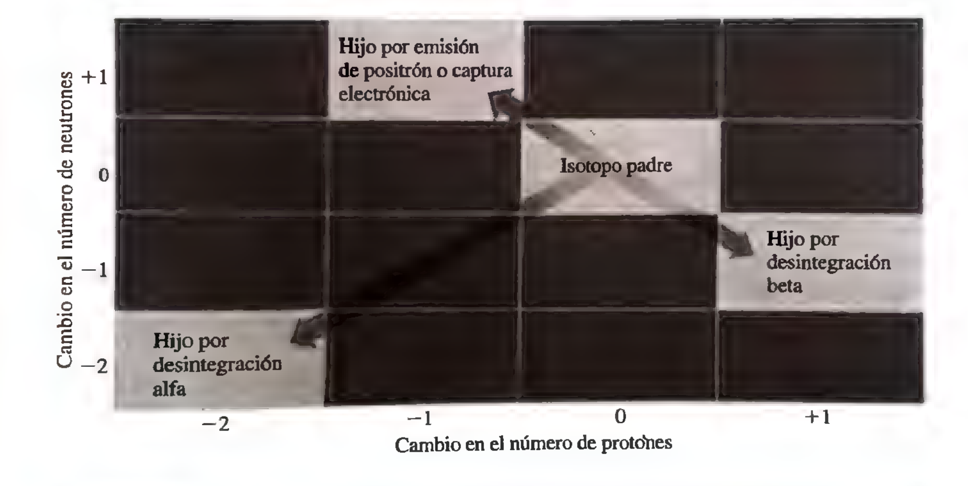
El número atómico también se reduce en uno cuando ocurre una **captura de electrón.** En este proceso un electrón de nivel interno es capturado por el núcleo.

	$^{7}_{4}Be$	+	$^{0}_{-1}e$	$\longrightarrow$	$^{7}_{3}Li$
	berilio 7		electrón		litio 7
Número de masa:	7	+	0	$\longrightarrow$	7
Número atómico:	4	+	−1	$\longrightarrow$	3

En la antigua nomenclatura de la física atómica, el nivel más interior (número cuántico principal $n = 1$) se llamaba nivel K, y es por ello que el mecanismo de desintegración por captura electrónica también se conoce como *captura K.*

En síntesis, hay cuatro formas comunes en que un núcleo radiactivo puede sufrir transmutación, mismas que se resumen en la siguiente figura. En química nuclear, el isótopo radiactivo que inicia un proceso se llama "padre", y el producto se llama isótopo "hijo".

Carl Anderson descubrió el positrón en 1932. A veces se le llama "antielectrón", miembro de un grupo de partículas que se conocen como "antimateria". El contacto entre un electrón y un positrón da lugar a la aniquilación mutua de ambas partículas y la producción de dos fotones de alta energía (rayos gamma).



Ayuda mnemotécnica para predecir el producto de la emisión alfa, beta o positrónica y la captura de electrones.

Ejercicio 19.2 Reacciones nucleares

Balancee cada una de las siguientes reacciones nucleares insertando el símbolo faltante con su número de masa y número atómico.

(a) $^{13}_{7}N \rightarrow {}^{13}_{6}C + ?$

(b) $^{41}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e \rightarrow ?$

(c) $^{90}_{38}Sr \rightarrow {}^{90}_{39}Y + ?$

(d) $^{11}_{6}C \rightarrow {}^{11}_{5}B + ?$

(e) $^{43}_{21}Sc \rightarrow ? + {}^{0}_{+1}e$

Ejercicio 19.3 Reacciones nucleares

El aluminio 26 puede sufrir emisión positrónica o captura electrónica. Escriba la ecuación nuclear balanceada para cada caso.

19.3 ESTABILIDAD DE LOS NÚCLEOS ATÓMICOS

El hecho de que algunos núcleos son inestables (radiactivos) mientras que otros son estables (no radiactivos) nos lleva a considerar las razones de la estabilidad. En la figura 19.3 se muestran los isótopos naturales de los elementos desde el hidrógeno hasta el bismuto. Es asombroso que haya tan pocos. ¿Por qué no hay cientos más?

En su forma más sencilla y abundante, el hidrógeno tiene sólo una partícula nuclear, el protón. Además, el elemento tiene otros dos isótopos bien conocidos: el deuterio (no radiactivo), con un protón y un neutrón, ${}^{2}_{1}H$ = D; y el tritio (radiactivo), con un protón y dos neutrones, ${}^{3}_{1}H$ = T. El helio, el siguiente elemento, tiene dos protones y dos neutrones en su isótopo más estable. Al final de la serie de los actínidos está el elemento 103, laurencio, que tiene un isótopo con un número de masa de 257 y 157 neutrones. Desde el hidrógeno hasta el laurencio, con la excepción de ${}^{1}_{1}H$ y ${}^{3}_{2}He$, *los números de masa de los isótopos estables son por lo menos dos veces mayores que el número atómico*. En otras palabras, con la excepción de ${}^{1}_{1}He$ y ${}^{3}_{2}He$, todos los isótopos de los elementos tienen un núcleo que contiene *al menos* un neutrón

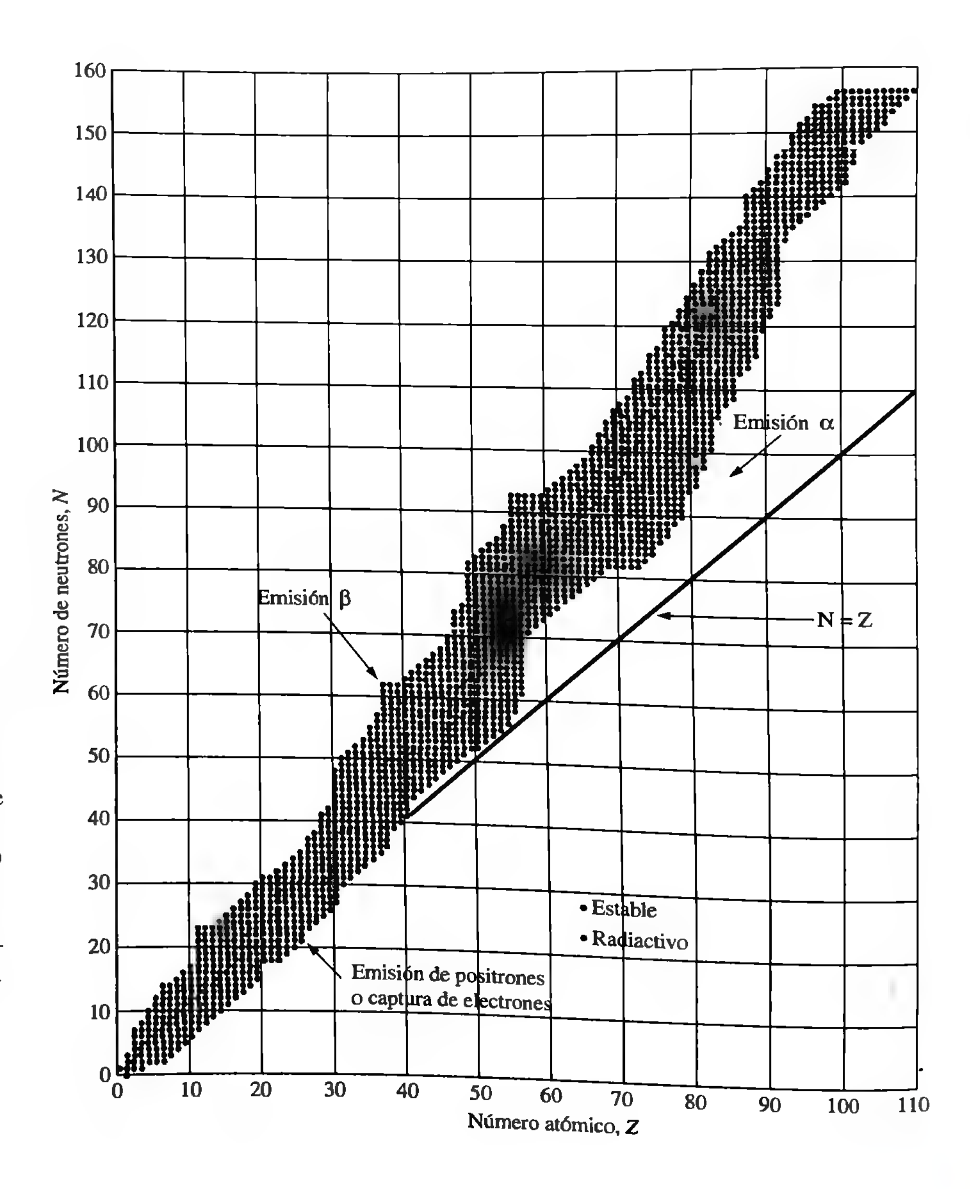


Figura 19.3 Gráfica del número de neutrones (*N*) contra el número de protones (*Z*) de isótopos estables y radiactivos desde el hidrógeno (*Z* = 1) hasta el bismuto (*Z* = 83). Los efectos de la emisión α, β o positrónica o captura de electrones se indican con flechas. Por ejemplo, los isótopos radiactivos (indicados con puntos claros) que están arriba de la banda de isótopos estables (puntos negros) se desintegran por emisión β. La flecha indica que esto aumenta el valor de Z (en una unidad por partícula beta) y disminuye el valor de *N* en una unidad. ***(Redibujado de Oxtoby, Nachtrieb y Freeman:*** Chemistry: Science of Change, ***2a. ed., Fig. 16-7, pág. 613. Filadelfia, Saunders College Publishing, 1994.)***

por cada protón. Al parecer, las tremendas fuerzas de *repulsión* entre los protones con carga positiva en el núcleo se moderan por la presencia de neutrones que no tienen carga eléctrica.

1. Para los elementos ligeros hasta el Ca (Z = 20), los isótopos estables suelen tener el mismo número de protones y de neutrones, o tal vez un neutrón más que el número de protones. Como ejemplos están $^{7}_{3}Li$, $^{12}_{6}C$, $^{16}_{8}O$ y $^{32}_{16}S$.
2. Más allá del calcio la relación neutrones/protones se vuelve cada vez más grande que 1. La banda de isótopos estables se desvía cada vez más de la línea $N = Z$ (número de neutrones = número de protones). Es evidente que se necesitan más neutrones para que los núcleos de los elementos más pesados sean estables. Por ejemplo, mientras que un isótopo estable de Fe tiene 26 protones y 30 neutrones, uno de los isótopos estables del platino tiene 78 protones y 117 neutrones.
3. Por arriba del bismuto (83 protones y 126 neutrones), todos los isótopos son inestables y radiactivos. Al parecer, más allá de este punto ninguna fuerza nuclear es lo bastante intensa como para mantener íntegro el núcleo. Además, la rapidez de desintegración es mayor cuanto más pesado es el núcleo. Por ejemplo, la mitad de una muestra de $^{238}_{92}U$ se desintegra en 4500 millones de años, mientras que la mitad de una muestra de $^{256}_{103}Lr$ desaparece en sólo 28 segundos.
4. Un examen detenido de la figura 19.3 revela características aún más interesantes. Primero, los elementos con número atómico par tienen más isótopos estables que los de número atómico impar. Segundo, los isótopos estables generalmente tienen un número par de neutrones. En el caso de los elementos con número atómico impar, el isótopo más estable tiene un número par de neutrones. Para hacer hincapié en estos puntos, de los casi 300 isótopos estables representados en la figura 19.3, aproximadamente 200 tienen un número par de neutrones *y* un número par de protones. Sólo unos 120 tienen un número impar ya sea de protones o de neutrones. Sólo cuatro isótopos ($^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$ y $^{14}_{7}N$) tienen números impares *tanto* de protones *como* de neutrones.

Como se aprecia en la figura 19.3, hay muy pocas combinaciones estables de protones y neutrones. Si examinamos esas combinaciones entenderemos qué factores afectan la estabilidad nuclear.

La banda de estabilidad y el tipo de desintegración radiactiva

La angosta "banda" de isótopos estables de la figura 19.3 (los puntos negros) ha sido caracterizada como una *península de estabilidad* en un "mar de inestabilidad". Cualquier isótopo que no esté en esta península (los puntos claros) se desintegrará de modo que pueda llegar a la península, y el diagrama puede ayudarnos a predecir qué tipo de desintegración se observará.

Todos los elementos más allá del Bi (Z = 83) son inestables —es decir, radiactivos— y casi todos se desintegran expulsando una partícula alfa. Por ejemplo, el americio (el elemento radiactivo que se usa en los detectores de humo) se desintegra de esa manera.

$$^{243}_{95}Am \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{239}_{93}Np$$

Ocurre emisión beta en los isótopos que tienen demasiados neutrones como para ser estables, es decir, los isótopos que están arriba de la península de estabilidad en la figura 19.3. Cuando la desintegración beta convierte un neutrón en un protón y un electrón, el cual entonces se expulsa, el número de masa se mantiene constante, pero el número de neutrones se reduce.

$$^{60}_{27}Co \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{60}_{28}Ni$$

Por otra parte, los isótopos más ligeros que no tienen suficientes neutrones —los que están abajo de la península de estabilidad— alcanzan la estabilidad emitiendo positrones o capturando electrones, porque esto convierte un protón en un neutrón en un solo paso.

$$^{13}_{7}N \longrightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{13}_{6}C$$

$$^{41}_{20}Ca + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{41}_{19}K$$

La desintegración por estas rutas se observa en elementos con número atómico entre 4 y >100; a medida que Z aumenta, la captura de electrones se vuelve más probable que la emisión de positrones.

Ejercicio 19.4 Estabilidad nuclear

Para cada uno de los siguientes isótopos inestables, escriba una ecuación para su modo probable de desintegración.
(a) Silicion 32, $^{32}_{14}Si$ (b) Titanio 43, $^{43}_{22}Ti$ (c) Plutonio 239, $^{239}_{94}Pu$

Energía de unión

Como demuestran los experimentos de Rutherford (*pág. 42*), el núcleo del átomo es extremadamente pequeño. No obstante, el núcleo puede contener hasta 83 protones antes de volverse inestable. Esto es prueba de la existencia de una fuerza de unión de corto alcance muy intensa capaz de vencer la repulsión electrostática de varios protones concentrados en un volumen tan pequeño. Una medida de la fuerza que mantiene íntegro el núcleo es la **energía de unión** nuclear. Esta energía (E_b) se define como el negativo del cambio de energía (ΔE) que ocurriría si un núcleo se formara directamente a partir de sus protones y neutrones componentes. Por ejemplo, si un mol de protones y un mol de neutrones formaran directamente un mol de núcleos de deuterio, el cambio de energía sería de más de 200 millones de kilojoules, lo que equivale a la explosión de 73 ton de TNT.

$$^{1}_{1}H + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{2}_{1}H \qquad \Delta E = -2.15 \times 10^8 \text{ kJ}$$

$$\text{Energía de unión} = -\Delta E = E_b = +2.15 \times 10^8 \text{ kJ}$$

Esta reacción de síntesis nuclear es altamente exotérmica (así que E_b es marcadamente positiva) y revela la magnitud de las fuerzas de atracción que mantienen íntegro el núcleo. El núcleo de deuterio es más estable que un protón aislado y un neutrón aislado, así como la molécula de H_2 es más estable que dos átomos de H aislados. Recuerde que la energía que se libera cuando se forma un mol de enlaces covalentes H—H es de sólo 436 kJ, una diminuta fracción de la energía que se libera cuando los protones y neutrones se unen para formar un núcleo.

Para entender la magnitud de la energía que se libera durante la formación de núcleos atómicos, recurrimos a una observación experimental y a una teoría. La observación es que la masa de un núcleo siempre es menor que la suma de las masas de los protones y neutrones que lo constituyen.

$$\underset{1.007825 \text{ g/mol}}{^{1}_{1}H} + \underset{1.008665 \text{ g/mol}}{^{1}_{0}n} \longrightarrow \underset{2.01410 \text{ g/mol}}{^{2}_{1}H}$$

$$\begin{aligned}\text{Cambio de masa} = \Delta m &= \text{masa de producto} - \text{suma de masas de reactivos}\\ &= 2.01410 \text{ g/mol} - 2.016490 \text{ g/mol}\\ &= -0.00239 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

La teoría es que la "masa faltante", Δm, se convirtió en energía, y es la energía que describimos como energía de unión.

La relación entre masa y energía está contenida en la teoría de la relatividad especial propuesta por Einstein en 1905, que dice que la masa y la energía no son sino manifestaciones diferentes de la misma cantidad. Einstein dijo que la energía de un cuerpo es equivalente a su masa multiplicada por el cuadrado de la velocidad de la luz, $E = mc^2$. Así, para calcular el cambio de energía en un proceso en el que la masa cambió, la ecuación se convierte en

$$\Delta E = (\Delta m)c^2$$

Podemos calcular ΔE en joules si el cambio de masa se da en kilogramos y la velocidad de la luz se da en metros por segundo (porque 1 J = 1 kg·m^2/s^2). Para la formación de 1 mol de núcleos de deuterio a partir de 1 mol de protones y 1 mol de neutrones, tenemos

$$\begin{aligned}\Delta E &= (-2.39 \times 10^{-6}\ \text{kg})(3.00 \times 10^{8}\ \text{m/s})^2 \\ &= -2.15 \times 10^{11}\ \text{J} \\ &= -2.15 \times 10^{8}\ \text{kJ}\end{aligned}$$

Éste es el valor de ΔE que se dio al principio de esta sección para el cambio de energía que ocurre cuando un mol de protones y un mol de neutrones forman un mol de núcleos de deuterio.

Un núcleo de helio 4 se compone de dos protones y dos neutrones, y su energía de unión, E_b, es muy grande, aún más grande que la del deuterio.

Un núcleo de helio 4 contiene 4 nucleones: 2 protones y 2 neutrones.

$$2\,{}^{1}_{1}\text{H} + 2\,{}^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} \qquad E_b = +2.73 \times 10^{9}\ \text{kJ/mol de núcleos de helio}$$

Sin embargo, para comparar de forma más directa las estabilidades de los núcleos, los científicos nucleares por lo general calculan la **energía de unión por nucleón.** Para 1 mol de átomos de helio 4, esto es

$$E_b \text{ por mol de nucleones} = \frac{2.73 \times 10^{9}\ \text{kJ}}{4 \text{ moles de nucleones}} = 6.83 \times 10^{8}\ \text{kJ/mol de nucleones}$$

Cuanto mayor es la energía de unión por nucleón, más estable es el núcleo. Los científicos han calculado la energía de unión por nucleón de un gran número de núcleos y han trazado gráficas en función del número de masa (Figura 19.4). Resulta interesante —e importante— que el punto de máxima estabilidad ocurre cerca del hierro 56, ${}^{56}_{26}\text{Fe}$. Esto quiere decir que *todos los elementos son termodinámicamente inestables respecto al hierro.* Es decir, los núcleos muy pesados podrían partirse o *fisionarse* para dar núcleos más estables con un número atómico más cercano al del hierro, y simultáneamente liberar enormes cantidades de energía (Sección 19.6). Por otra parte, dos núcleos muy ligeros podrían asociarse y sufrir una *fusión* exotérmica para formar núcleos más pesados (Sección 19.7). Por último, *ésta es la razón por la que el hierro es el más abundante de los elementos más pesados en el Universo.*

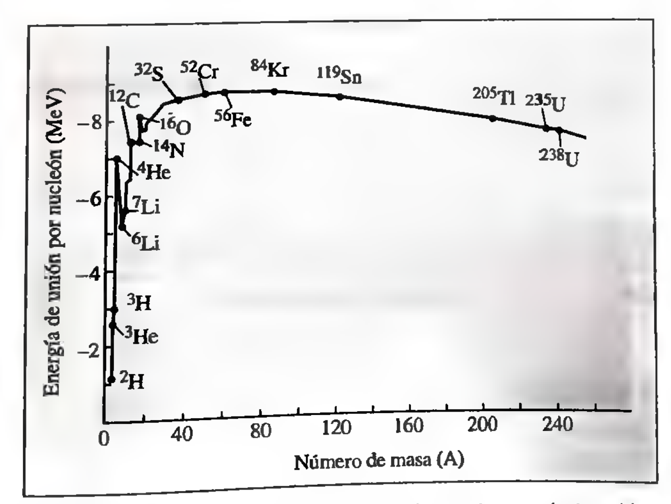


Figura 19.4 Energía de unión por nucleón. Esta "curva de energía de unión" se obtuvo calculando la energía de unión por nucleón en millones de electrón-volts (MeV) para el isótopo más abundante de cada elemento desde el hidrógeno hasta el uranio (1 MeV = 1.602×10^{-13} J). Los núcleos en la parte superior de la curva son los más estables. (Para convertir a energía de unión en joules/mol de nucleones, multiplique los valores del eje y por 1.602×10^{-13} J/MeV y por 6.022×10^{23}/mol.)

Ejercicio 19.5 Energía de unión

Calcule la energía de unión, en kJ/mol, para la formación de litio 6.

$$3\,^{1}_{1}H + 3\,^{1}_{0}n \longrightarrow\ ^{6}_{3}Li$$

Las masas necesarias son $^{1}_{1}H = 1.00783$ g/mol, $^{1}_{0}n = 1.00867$ g/mol y $^{6}_{3}Li =$ 6.015125 g/mol. ¿La energía de unión es mayor o menor que la del helio 4? Por último, compare la energía de unión por nucleón del litio 6 y el helio 4. ¿Cuál núcleo es más estable?

Ejercicio 19.6 Energía de unión

Interpretando la forma de la curva de la figura 19.4, determine cuál es más exotérmica por gramo, la fusión o la fisión. Explique su respuesta.

19.4 VELOCIDAD DE LAS REACCIONES DE DESINTEGRACIÓN

El cobalto 60 se usa como fuente de partículas β y rayos γ para tratar tumores malignos en el cuerpo humano. Aunque el ^{60}Co es radiactivo, es razonablemente estable, ya que se requiere un poco más de 5 años para que se desintegre la mitad de una muestra de cobalto 60. Por otra parte, el cobre 64, que se usa en forma de acetato de cobre para detectar tumores cerebrales, se desintegra con velocidad mucho mayor; la mitad del cobre radiactivo se desintegra en poco menos de 13 horas. Es obvio que estos dos isótopos radiactivos son muy diferentes en cuanto a su estabilidad; uno tiene mucha mayor velocidad de desintegración que el otro.

Vida media

Para los reacciones de desintegración nuclear lo vida medio es uno constante, independiente del estado físico del elemento, su forma químico, la temperatura y el número de núcleos radiactivos presentes.

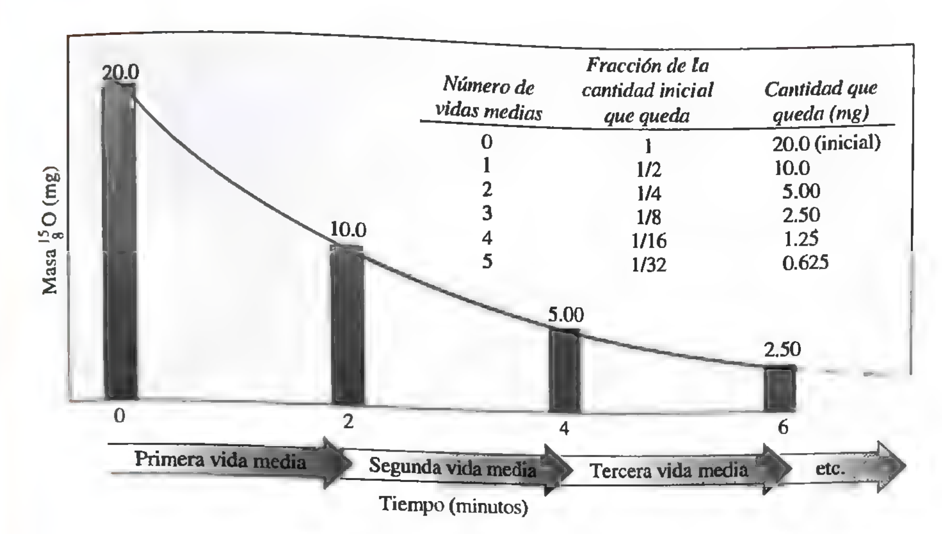
La estabilidad relativa de los isótopos radiactivos a menudo se expresa como lo hemos hecho: en términos del tiempo requerido para que la mitad de la muestra se desintegre. Este intervalo de tiempo se denomina **vida media** ($t_{1/2}$) de un isótopo radiactivo. Como se ilustra en la tabla 19.2, los isótopos varían mucho en cuanto a su vida media; algunos tardan años, y hasta milenios, en perder la mitad de sus átomos por desintegración (^{238}U, ^{14}C), mientras que otros pierden la mitad de sus átomos en fracciones de segundo (^{28}P).

Como ejemplo del concepto de vida media, considere la desintegración del oxígeno 15 por emisión de positrones.

$$^{15}_{8}O \longrightarrow\ ^{15}_{7}N +\ ^{0}_{+1}e$$

TABLA 19.2 Vidas medias de algunos isótopos radiactivos comunes

Isótopo	Proceso de desintegración	Vida media
$^{238}_{92}U$	$^{238}_{92}U \rightarrow\ ^{234}_{90}Th +\ ^{4}_{2}He$	4.51×10^{9} a
$^{3}_{1}H$ (tritio)	$^{3}_{1}H \rightarrow\ ^{3}_{2}He +\ ^{0}_{-1}e$	12.3 a
$^{14}_{6}C$ (carbono 14)	$^{14}_{6}C \rightarrow\ ^{14}_{7}N +\ ^{0}_{-1}e$	5730 a
$^{131}_{53}I$	$^{131}_{53}I \rightarrow\ ^{131}_{54}Xe +\ ^{0}_{-1}e$	8.04 días
$^{123}_{53}I$	$^{123}_{53}I +\ ^{0}_{-1}e \rightarrow\ ^{123}_{52}Te$	13.2 h
$^{57}_{24}Cr$	$^{57}_{24}Cr \rightarrow\ ^{57}_{25}Mn +\ ^{0}_{-1}e$	21 s
$^{28}_{15}P$	$^{28}_{15}P \rightarrow\ ^{28}_{14}Si +\ ^{0}_{+1}e$	270×10^{-3} s



Número de vidas medias	*Fracción de la cantidad inicial que queda*	*Cantidad que queda (mg)*
0	1	20.0 (inicial)
1	1/2	10.0
2	1/4	5.00
3	1/8	2.50
4	1/16	1.25
5	1/32	0.625

Figura 19.5 Decaimiento de 20 mg de oxígeno 15. Después de cada periodo de vida media de 1.0 min, la cantidad presente al principio del periodo se reduce a la mitad.

La vida media del oxígeno 15 es de 2.0 min. Esto significa que la mitad de la cantidad de $^{15}_{8}O$ presente en cualquier instante dado se desintegrará cada 2.0 min. Así pues, si inicialmente tenemos 20 mg de $^{15}_{8}O$, 10 mg después de 2.0 min sólo nos quedarán 10 mg. Después de 4.0 min (dos vidas medias), sólo quedará la mitad de lo que quedaba, 5.0 mg. Después de 6.0 min (tres vidas medias), sólo quedará la mitad de los 5.0 mg, o sea, 2.5 mg. La cantidad de $^{15}_{8}O$ presente en diversos momentos se ilustra en la figura 19.5. Al desintegrarse todos los isótopos radiactivos lo hacen en este tipo de curva.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 19.2 Vida media

El tritio ($^{3}_{1}H$), un isótopo radiactivo del hidrógeno, tiene una vida media de 12.3 años.

$$^{3}_{1}H \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{3}_{2}He$$

Si inicialmente tiene 1.5 mg del isótopo, ¿cuánto quedará después de 49.2 años?

Respuesta Sólo quedarán 0.094 mg de tritio.

Explicación Primero calculamos cuántas vidas medias hay en el periodo dado de 49.2 años. Puesto que la vida media es de 12.3 años, el número de vidas medias es

$$49.2 \text{ años} \times \frac{1 \text{ vida media}}{12.3 \text{ años}} = 4.00 \text{ vidas medias}$$

Esto nos indica que la cantidad inicial de 1.5 mg se reducirá a la mitad cuatro veces.

$$1.5 \text{ mg} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = 1.5 \text{ mg} \times (\frac{1}{2})^4 = 0.094 \text{ mg}$$

Después de 49.2 años, sólo quedan 0.094 mg de los 1.5 mg originales.

Práctica de resolución de problemas 19.2

El estroncio 90, $^{90}_{38}Sr$, es un radioisótopo ($t_{1/2}$ = 29 años) que se produce en la explosión de bombas atómicas. Su larga vida y tendencia a concentrarse en la médula ósea, en donde sustituye al calcio, lo hace especialmente peligroso para las personas y los animales.

(a) El isótopo se desintegra por pérdida de una partícula β; escriba una ecuación balanceada que muestre el otro producto de la desintegración.

(b) Una muestra del isótopo emite 2000 partículas β por minuto. ¿Cuántas vidas medias y cuántos años se requieren para reducir la emisión a 125 partículas β por minuto?

Ejercicio 19.7 Vidas medias

La radiactividad de radioisótopos que antes eran altamente radiactivos es prácticamente insignificante después de diez vidas medias. ¿Qué porcentaje del radioisótopo original queda después de esta cantidad de tiempo (10 vidas medias)?

Velocidad de desintegración radiactiva

Para determinar la vida media de un elemento radiactivo, es preciso medir su *velocidad de desintegración*, el número de átomos que se desintegran en un tiempo dado: por segundo, por hora o por día.

La desintegración radiactiva es un proceso de primer orden (← ***pág. 519***) cuya velocidad es directamente proporcional al número de átomos radiactivos presentes (N). Esta proporcionalidad se expresa con una ley de la velocidad (Ecuación 19.1) en la que A es la **actividad** de la muestra —el número de desintegraciones observadas por unidad de tiempo— y k es la constante de velocidad de primer orden (← ***pág. 516***) o *constante de primer orden de la velocidad de desintegración*, característica de ese radioisótopo.

$$A = kN \tag{19.1}$$

Las ideas empleadas para describir la rapidez de la desintegración radiactiva son las de cinética (← ***págs. 520–522***).

La actividad de una muestra se puede medir con un dispositivo como un contador Geiger (Figura 19.6). Digamos que se mide la actividad en el tiempo t_0 y se vuelve a medir después de unos cuantos minutos, horas o días. Si la actividad inicial es A_0 en t_0, una segunda medición dará una actividad menor A en el tiempo t posterior. Utilizando la ecuación 19.1, el cociente de la actividad A en el momento t dividido entre la actividad al principio del experimento (A_0) será igual al cociente del número de átomos radiactivos N que existen en el momento t, entre los que estaban presentes al principio del experimento (N_0).

$$\frac{A}{A_0} = \frac{kN}{kN_0}$$

Figura 19.6 Contador Geiger con una muestra de carnotita, un mineral que contiene óxido de uranio. El contador Geiger fue inventado por Hans Geiger y Ernest Rutherford en 1908. Una partícula cargada (como una partícula α o β) que entra en un tubo lleno de gas lo ioniza. Estos iones gaseosos son atraídos hacia placas cargadas eléctricamente y causan un "pulso" o flujo momentáneo de corriente eléctrica. La corriente se amplifica y se utiliza para operar un contador. *(C.D. Winters)*

o sea

$$\frac{A}{A_0} = \frac{N}{N_0} = \text{fracción de átomos radiactivos que aún están presentes en una muestra después de transcurrido cierto tiempo}$$

El cambio en la actividad de una muestra radiactiva durante un intervalo de tiempo, o sea la fracción de átomos radiactivos que aún están presentes en una muestra después de transcurrido cierto tiempo se puede calcular utilizando la ecuación de la velocidad, integrada para una reacción de primer orden (← ***pág. 520, Tabla 12.1***).

$$\ln A = -kt + \ln A_0$$

que puede reacomodarse así:

$$\ln \frac{A}{A_0} = -kt \qquad (19.2)$$

donde A/A_0 es el cociente de actividades. La ecuación 19.2 también puede expresarse en términos de la fracción de átomos radiactivos que están persentes en la muestra después de transcurrido cierto tiempo.

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt \qquad (19.3)$$

La ecuación 19.3 puede obtenerse de la ecuación 19.1 aplicando cálculo.

En palabras, la ecuación 19.3 dice

Logaritmo natural $\left(\dfrac{\text{número de átomos radiactivos en el tiempo } t}{\text{número de átomos radiactivos al principio del experimento}}\right)$
= logaritmo natural (fracción de átomos radiactivos que quedan en el tiempo t)
= −(constante de desintegración) (tiempo).

Tome nota del signo negativo en la ecuación 19.3. El cociente N/N_0 es menor que 1 porque N siempre es menor que N_0. Esto significa que el logaritmo de N/N_0 es negativo, así que el otro miembro de la ecuación debe llevar también un signo negativo porque k y t siempre son positivos.

Ahora estamos en condiciones de ver cómo se determina la vida media de un isótopo radiactivo, $t_{1/2}$. La vida media es el tiempo necesario para que desaparezca la mitad del material presente al principio del experimento (N_0). Así, cuando tiempo $= t_{1/2}$, $N = \frac{1}{2}N_0$.

$$\ln \frac{\frac{1}{2} N_0}{N_0} = -kt_{1/2}$$

o sea

$$\ln \tfrac{1}{2} = -kt_{1/2}$$

$$-0.693 = -kt_{1/2}$$

y llegamos a una sencilla ecuación que conecta la vida media y la constante de desintegración.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad (19.4)$$

Los problemas de desafío conceptual PC-19.A y PC-19.B al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

La vida media, $t_{1/2}$, se obtiene calculando k a partir de la ecuación 19.3, utilizando N y N_0 de mediciones de laboratorio durante el intervalo de tiempo t.

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 19.3 Determinación de la vida media

Una muestra de radón sufre inicialmente 7.0×10^4 desintegraciones por segundo (dps) de partículas alfa. Después de 6.6 días, sólo sufre 2.1×10^4 dps de partículas alfa. ¿Qué vida media tiene este isótopo de radón?

Respuesta El isótopo tiene una vida media de 3.8 días.

Explicación El experimento nos proporciona A y A_0.

$$A = 2.1 \times 10^4 \text{ dps} \qquad A_0 = 7.0 \times 10^4 \text{ dps}$$

y el tiempo (t = 6.6 días). Por tanto, podemos encontrar el valor de k. Puesto que $\frac{N}{N_0} = \frac{A}{A_0}$, podemos usar la ecuación 19.3:

$$\ln \frac{2.1 \times 10^4 \text{ dps}}{7.0 \times 10^4 \text{ dps}} = \ln (0.30) = -k(6.6 \text{ d})$$

$$k = -\left(\frac{\ln (0.30)}{6.6 \text{ d}}\right) = -\left(\frac{-1.20}{6.6 \text{ d}}\right) = 0.18 \text{ d}^{-1}$$

y obtener $t_{1/2}$ a partir de k.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} = \frac{0.693}{0.18 \text{ d}^{-1}} = 3.8 \text{ d}$$

Práctica de resolución de problemas 19.3

El iridio 192, un radioisótopo empleado en la terapia anticáncer por radiación, tiene una constante de desintegración de 9.3×10^{-3} d^{-1}.

(a) ¿Qué vida media tiene ^{192}Ir?

(b) ¿Qué fracción de una muestra de ^{192}Ir queda después de 100 días?

EJEMPLO DE RESOLUCIÓN DE PROBLEMAS 19.4 Tiempo y radiactividad

Cierto desecho radiactivo de alto nivel, con una vida media, $t_{1/2}$, de 200 años, se almacena en tanques subterráneos. ¿Qué tiempo debe transcurrir para que una actividad de 6.50×10^{12} desintegraciones por minuto (dpm) se reduzca a una actividad relativamente inocua de 3.00×10^{-3} dpm?

Respuesta 1.02×10^4 años.

Explicación Se nos da la actividad inicial ($A_0 = 6.50 \times 10^{12}$ dpm) y la actividad después de cierto tiempo ($A = 3.00 \times 10^{-3}$ dpm). Para determinar el tiempo transcurrido t, primero debemos calcular k a partir de la vida media.

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{200 \text{ años}} = 0.00347 \text{ a}^{-1}$$

Conociendo k, podemos calcular el tiempo t utilizando la ecuación 19.2.

$$\ln \frac{3.00 \times 10^{-3} \text{ dpm}}{6.50 \times 10^{12} \text{ dpm}} = -[0.00347 \text{ a}^{-1}]t$$

$$-35.312 = -[0.00347 \text{ a}^{-1}]t$$

$$t = \frac{-35.312}{-(0.00347) \text{ a}^{-1}}$$

$$t = 1.02 \times 10^4 \text{ a}$$

Práctica de resolución de problemas 19.4

En 1921, las mujeres estadounidenses honraron a Marie Curie al obsequiarle un gramo de radio puro, que ahora se conserva en París en el Instituto Curie de Francia. El isótopo principal, ^{226}Ra, tiene una vida media de 1.60×10^3 años. ¿Cuántos gramos de radio quedan?

Fechado radioquímico

En 1946, Willard Libby desarrolló una técnica para determinar edades usando $^{14}_{6}C$ radiactivo. El carbono es un componente importante de todos los sistemas vivos, así que todos los organismos contienen los tres isótopos del carbono, ^{12}C, ^{13}C y ^{14}C. Los primeros dos son estables (no radiactivos) y han existido desde que se creó el Universo. El carbono 14, en cambio, es radiactivo y se convierte en nitrógeno 14 por emisión beta.

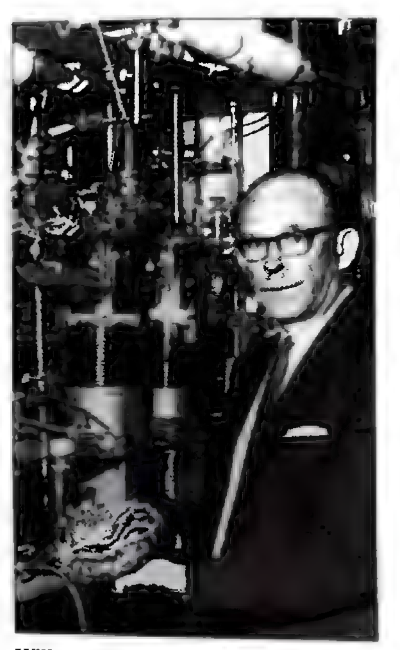
$$^{14}_{6}C \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{14}_{7}N$$

Sabemos que la vida media del ^{14}C es de 5.73×10^3 años, y podemos medir la cantidad presente del isótopo (N) a partir de la actividad de la muestra. Si conocemos la cantidad de ^{14}C que había originalmente en la muestra (N_0), podremos determinar la edad de la muestra utilizando la ecuación 19.3.

Este método para determinar edades obviamente depende de saber cuánto ^{14}C había originalmente en la muestra. La respuesta a esta pregunta proviene de los trabajos del físico Serge Korff quien descubrió, en 1929, que en la atmósfera superior se genera continuamente ^{14}C. Los rayos cósmicos de alta energía chocan con los gases de la atmósfera superior y los obligan a emitir neutrones. Estos neutrones libres chocan con átomos de nitrógeno de la atmósfera para producir carbono 14.

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

En *toda* la atmósfera se producen unos 7.5 kg de ^{14}C cada año. Esta diminuta cantidad de carbono radiactivo se incorpora en el CO_2 y otros compuestos de carbono y luego se distribuye por todo el mundo como parte del ciclo del carbono. La formación continua de ^{14}C; la transferencia del isótopo dentro de los océanos, la atmósfera y la biosfera; y la descomposición de la materia viva mantienen constante el abasto de ^{14}C.



Willard Libby y su aparato de fechado con carbono 14. *(University of Cincinnati)*

Las plantas absorben dióxido de carbono de la atmósfera, lo convierten en alimentos y así incorporan ^{14}C en tejidos vivos, donde los átomos de ^{14}C radiactivos y los átomos de ^{12}C no radiactivos del CO_2 reaccionan químicamente de la misma manera. Se ha establecido que la actividad beta del carbono 14 en las plantas *vivas* y en el aire es constante e igual a 15.3 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Sin embargo, cuando la planta muere la desintegración del carbono 14 continúa *sin que se reponga el* ^{14}C; por consiguiente, la actividad de ^{14}C disminuye con el paso del tiempo. Cuanto más baja es la actividad de carbono 14 en la planta, más tiempo ha transcurrido desde la muerte de la planta y el presente. Si suponemos que la actividad de ^{14}C era más o menos la misma hace cientos de años que ahora, la medición de la actividad beta de ^{14}C de una pieza arqueológica puede servir para fechar la pieza.

El problema de desafío conceptual PC-19.C al final del capítulo tiene que ver con los temas que se cubren en esta sección.

EJEMPLO DE RESOLUCION DE PROBLEMAS 19.5 Fechado radioquimic

Los llamados Manuscritos del Mar Muerto, versiones en hebreo de los libros del Antiguo Testamento, se encontraron en 1947. La actividad de carbono 14 en las envolturas de lino del Libro de Isaías es actualmente de unas 12 desintegraciones por minuto por gramo (dpm/g). Calcule la edad aproximada del lino.

Respuesta La tela tiene unos 2000 años de antigüedad.

Explicación Usaremos la ecuación 19.3

$$\ln \frac{N}{N_0} = -kt$$

Donde N es proporcional a la actividad en el presente (12 dpm/g) y N_0 es proporcional a la actividad de carbono 14 en el material vivo (15.3 dpm/g). Para calcular el tiempo transcurrido desde que las envolturas de lino fueron parte de una planta viva, necesitamos conocer k, la constante de velocidad de desintegración. Por el texto, sabemos que $t_{1/2}$ del ^{14}C es 5.73×10^3 años, así que

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5.73 \times 10^3 \text{ a}} = 1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}$$

Ahora todo está listo para calcular t.

$$\ln\left(\frac{12 \text{ dpm/g}}{15.3 \text{ dpm/g}}\right) = -0.24 = -kt = -[1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}]t$$

$$t = \frac{-0.24}{-[1.21 \times 10^{-4} \text{ a}^{-1}]}$$

$$= 2.0 \times 10^3 \text{ a}$$

Por tanto, el lino tiene unos 2000 años de antigüedad.

Práctica de resolución de problemas 19.5

El tritio, ^3H, ($t_{1/2} = 12.3$ a) se produce en la atmósfera y se incorpora de forma muy parecida a como se incorpora el ^{14}C. Estime la edad de una muestra sellada de whisky escocés que tiene un contenido de tritio 0.60 veces la del agua del área en la que se produjo el whisky.

Ejercicio 19.8 **Fechado radioquímico**

La desintegración radiactiva del uranio 238 a plomo 206 ofrece un método para fechar radioquímicamente rocas utilizando la proporción de átomos de plomo 206 y átomos de uranio 238 en una muestra. Con este método se determinó que una roca lunar tiene una proporción $^{206}Pb/^{238}U$ de 1.00/1.09, es decir, 100 átomos de plomo 206 por cada 109 átomos de uranio 238. En la roca no se encontraron otros isótopos de plomo, lo que indica que todo el plomo 206 provino de la desintegración del uranio 238. Estime la edad de la roca lunar. La vida media del uranio 238 es de 4.51×10^9 años.

Ejercicio 19.9 **Fechado radioquímico**

El etanol, C_2H_5OH, se produce por la fermentación de granos o por la reacción de agua con etileno, que se obtiene del petróleo. Se puede incrementar de manera fraudulenta el contenido alcohólico de los vinos más allá del 12% que suele obtenerse por fermentación añadiendo alcohol producido a partir de etileno. ¿Cómo pueden usarse técnicas de fechado por carbono para distinguir las fuentes del etanol en estos vinos?

19.5 TRANSMUTACIONES ARTIFICIALES

En el curso de sus experimentos, Rutherford descubrió en 1919 que las partículas alfa ionizan el hidrógeno atómico, arrancándole un electrón a cada átomo. Pero, si en vez de hidrógeno se usa nitrógeno atómico, el bombardeo con partículas alfa *también produce protones*. Rutherford propuso, correctamente, que las partículas alfa habían

arrancado un protón al núcleo del nitrógeno y que se había producido un isótopo de otro elemento. El nitrógeno había sufrido una *transmutación* a oxígeno.

$$^{4}_{2}He + ^{14}_{7}N \longrightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H$$

Rutherford propuso que los protones y neutrones son los bloques de construcción fundamentales de los núcleos. Aunque Rutherford nunca logró encontrar al neutrón, James Chadwick sí tuvo éxito en 1932 cuando bombardeó berilio con partículas alfa (**⇐ *pág. 41, Figura 2.13***).

$$^{9}_{4}Be + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{12}_{6}C + ^{1}_{0}n$$

Convertir un elemento en otro por bombardeo con partículas alfa tiene sus limitaciones. Para que una partícula "proyectil" con carga positiva (como la partícula alfa) pueda ser capturada por un núcleo (que también es positivo), la partícula debe tener suficiente energía cinética como para vencer las fuerzas de repulsión que se manifiestan cuando la partícula se acerca al núcleo. En cambio, el neutrón es eléctricamente neutro, y Enrico Fermi (1934) razonó que un núcleo no presentaría resistencia a su ingreso. Con esta técnica se ha logrado transmutar a prácticamente todos los elementos, y se han preparado varios *elementos transuránicos* (más allá del uranio). Por ejemplo, el plutonio 239, por bombardeo con neutrones, forma el americio 241.

$$^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{240}_{94}Pu$$

$$^{240}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{241}_{94}Pu$$

$$^{241}_{94}Pu \longrightarrow ^{241}_{95}Am + ^{0}_{-1}e$$

De los 112 elementos que se conocen hasta ahora, sólo existen en la Naturaleza los elementos hasta el uranio (con excepción de Tc y Pm). Todos los elementos transuránicos son sintéticos. Hasta el elemento 101, mendelevio, todos los elementos pueden crearse bombardeando el núcleo de un elemento ligero con partículas pequeñas como $^{4}_{2}He$ o $^{0}_{1}n$. Más allá del elemento 101 se requieren técnicas especiales que emplean partículas más pesadas y que todavía están en desarrollo. Por ejemplo, el elemento 111, sintetizado en 1994, se produjo bombardeando bismuto 209 con núcleos de níquel 64,

$$^{64}_{28}Ni + ^{209}_{83}Bi \longrightarrow ^{272}_{111} + ^{1}_{0}n$$

y el elemento 112, de descubrimiento más reciente, se creó disparando átomos de cinc 70 a núcleos de plomo 208

$$^{70}_{30}Zn + ^{208}_{82}Pb \longrightarrow ^{277}_{112} + ^{1}_{0}n$$

Todavía no se han asignado nombres y símbolos a los elementos del 110 al 112 (**⇐ *pág. 51***).

Ejercicio 19.10 Transmutaciones nucleares

Balancee las siguientes ecuaciones de reacciones nucleares, indicando el símbolo, el número de masa y el número atómico del producto que falta

(a) $^{13}_{6}C + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{4}_{2}He + ?$ (c) $^{253}_{99}Es + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ?$

(b) $^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \longrightarrow ^{1}_{0}n + ?$

Ejercicio 19.11 Síntesis de elementos

El bombardeo de núcleos de plomo 208 produjo el elemento 110 (número de masa = 269) más un neutrón. Escriba una ecuación nuclear balanceada para este proceso e identifique el núcleo que se usó como proyectil.

Retrato de un científico • *Glenn Seaborg (1912–)*

Gracias a un maestro de bachillerato que le sirvió de inspiración, Glenn Seaborg cambió su carrera de literatura a química en la University of California-Los Angeles. La carrera profesional de Seaborg se inició en la University of California-Berkeley en 1939 y se ha prolongado más de 50 años, incluyendo un periodo como canciller (presidente) de esa universidad de 1958 a 1961.

Seaborg fue un pionero en el desarrollo de radioisótopos para uso médico (Sección 19.9); fue el primero en producir yodo 131, que después se usó para tratar con éxito la condición anormal de la tiroides de su madre. El yodo 131 se ha convertido en un importante radioisótopo en medicina.

Seaborg, un pensador independiente, demostró la importancia de defender con valentía las convicciones propias. A principios de la década de 1940 por lo general se aceptaba que el Th, Pa y U eran elementos de transición y debían colocarse de manera acorde en la tabla periódica: Th abajo de Hf, Pa abajo de Ta y U abajo de W. En 1944, todavía en los albores de su carrera, Seaborg propuso una nueva versión de la tabla periódica. Con base en sus investigaciones y en las de otros, propuso que el torio no era un elemento de transición, sino más bien el inicio de la serie de elementos actínidos que siguen al actinio en la tabla periódica, así como los lantánidos (tierras raras) siguen al lantano. Además, Seaborg propuso que los elementos transuránicos (números atómicos mayores que 92) pertenecían también a la serie de los actínidos, a causa de su similitud química con las tierras raras. Dos prominentes químicos inorgánicos aconsejaron a Seaborg no publicar una propuesta tan radical porque arruinaría su reputación científica. No obstante, Seaborg hizo la propuesta, y luego comentó que "no tenía ninguna reputación científica que arruinar, así que hice públicas mis ideas al respecto". Merced a sus cuidadosas investigaciones y razonamientos, ahora todo mundo acepta que los elementos transuránicos son miembros de la serie de los actínidos.

Glenn Seaborg apunta al elemento 106 (seaborgio) en la tabla periódica.
(Lawrence Berkeley Laboratory)

Como resultado de la interpretación de la tabla periódica de Seaborg, fue posible predecir con exactitud las propiedades de muchos de los elementos transuránicos aún desconocidos. La preparación subsecuente de esos elementos demostró que Seaborg estaba en lo correcto, y por ello recibió el premio Nobel en 1951 (junto con Edwin McMillan). En un notable lapso de 21 años (1940-1961), Seaborg y sus colaboradores sintetizaron diez nuevos elementos transuránicos (del plutonio al laurencio), casi el 10% de los elementos que entonces se conocían; ninguno de los diez ocurre en la Naturaleza. Albert Ghiorso, miembro del equipo de Seaborg, ha continuado su labor y producido varios elementos nuevos más, incluido el 106. Sus descubridores han propuesto llamarlo seaborgio. Los nombres de los elementos del 104 al 109 han sido motivo de controversia, y el nombre seaborgio espera la aprobación definitiva de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), el organismo oficial en cuestiones de nomenclatura.

Sea que se confirme o no el nombre de seaborgio para el elemento 106, Glenn Seaborg goza desde hace mucho de reconocimiento como un líder en las ciencias nucleares del siglo XX y ha sido galardonado con todos los premios de prestigio en el área de la química.

19.6 FISIÓN NUCLEAR

En 1938 los radioquímicos Otto Hahn y Fritz Strassman encontraron bario en una muestra de uranio que había sido bombardeada con neutrones. Trabajos posteriores de Lise Meitner, Otto Frisch, Niels Bohr y Leo Szilard confirmaron que un núcleo de uranio 235 había capturado un neutrón y sufrido **fisión nuclear;** es decir, el núcleo se había partido en dos (Figura 19.7).

$$^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{141}_{56}Ba + ^{92}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n \qquad \Delta E = -2 \times 10^{10}\ kJ$$

El hecho de que la reacción de fisión produce más neutrones de los que se requieren para iniciar el proceso es importante. En la reacción nuclear anterior, el bombardeo con un solo neutrón produce tres neutrones capaces de inducir otras tres reacciones de fisión, que liberan nueve neutrones para inducir nueve fisiones más,

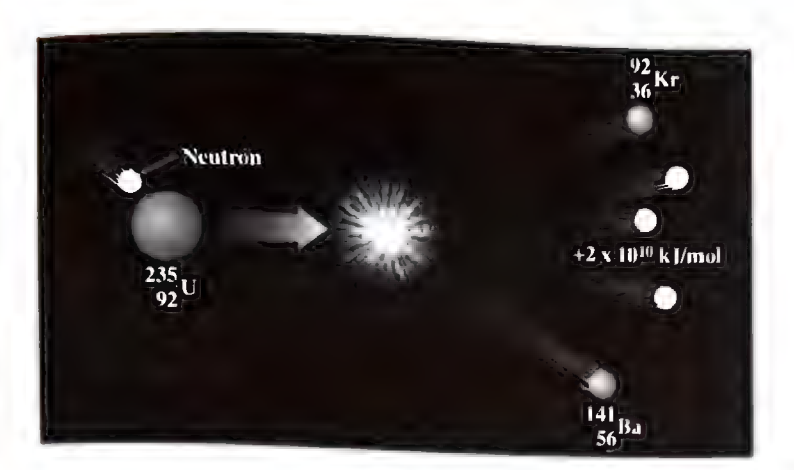


Figura 19.7 Fisión de un núcleo de $^{235}_{92}U$ por el bombardeo de $^{235}_{92}U$ con un neutrón. La repulsión eléctrica entre los protones desgarra el núcleo.

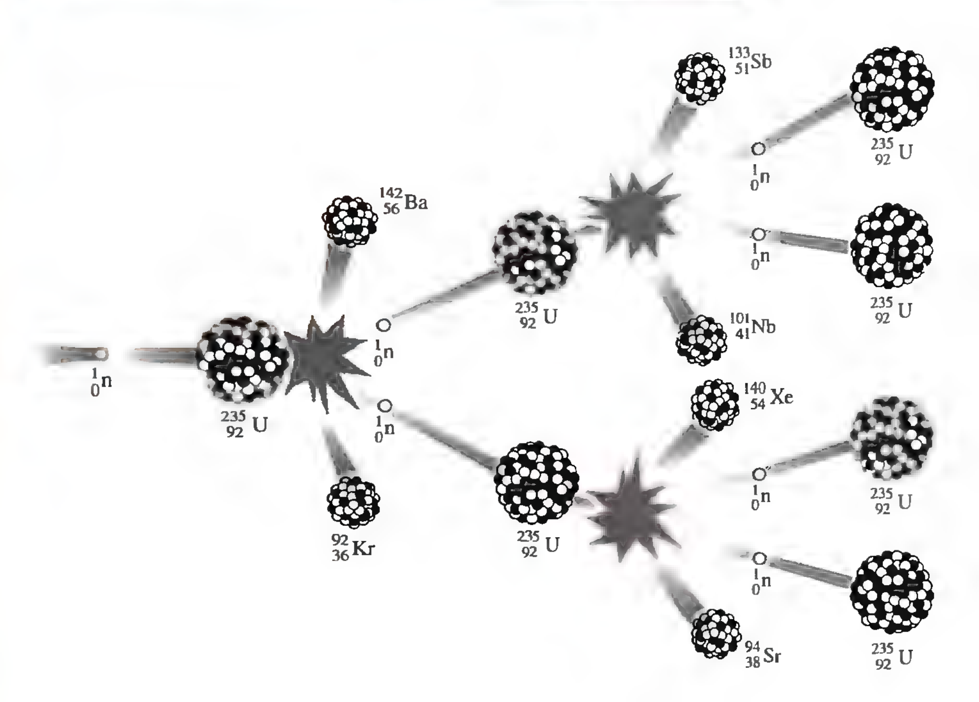


Figura 19.8 Ilustración de reacción nuclear en cadena autopropagante iniciada por la captura de un neutrón. La fisión de uranio 235 produce diversos productos. Se han detectado 34 elementos entre los productos de la fisión, incluidos los que se muestran en la figura. Cada fisión produce dos núcleos más ligeros más dos o tres neutrones.

que producen 27 neutrones, y así. Puesto que la fisión del uranio 235 inducida por neutrones es extremadamente rápida, esta secuencia de reacciones puede ser una explosiva reacción en cadena, como se ilustra en la figura 19.8. Si la cantidad de uranio 235 es pequeña, los núcleos de ^{235}U capturan tan pocos neutrones que no es posible sostener esa reacción en cadena. En una bomba atómica dos trozos pequeños de uranio 235, ninguno de los cuales es capaz de mantener una reacción en cadena, se juntan para formar una masa suficiente para el sostenimiento de la reacción en cadena, y el resultado es una explosión.

En lugar de dejar que una reacción de fisión se desboque explosivamente, los ingenieros pueden regularla limitando el número y energía de los neutrones disponibles, y así obtener energía de manera segura para utilizarla como fuente de calor en una planta eléctrica (Figura 19.9). En un **reactor nuclear o reactor atómico,** la rapidez de la fisión se regula al insertar en el reactor varillas de cadmio u otros metales que puedan "absorber neutrones". Las varillas absorben los neutrones que causan reacciones de fisión; mediante la extracción e inserción de las varillas de control, la velocidad de la reacción de fisión se aumenta o disminuye respectivamente.

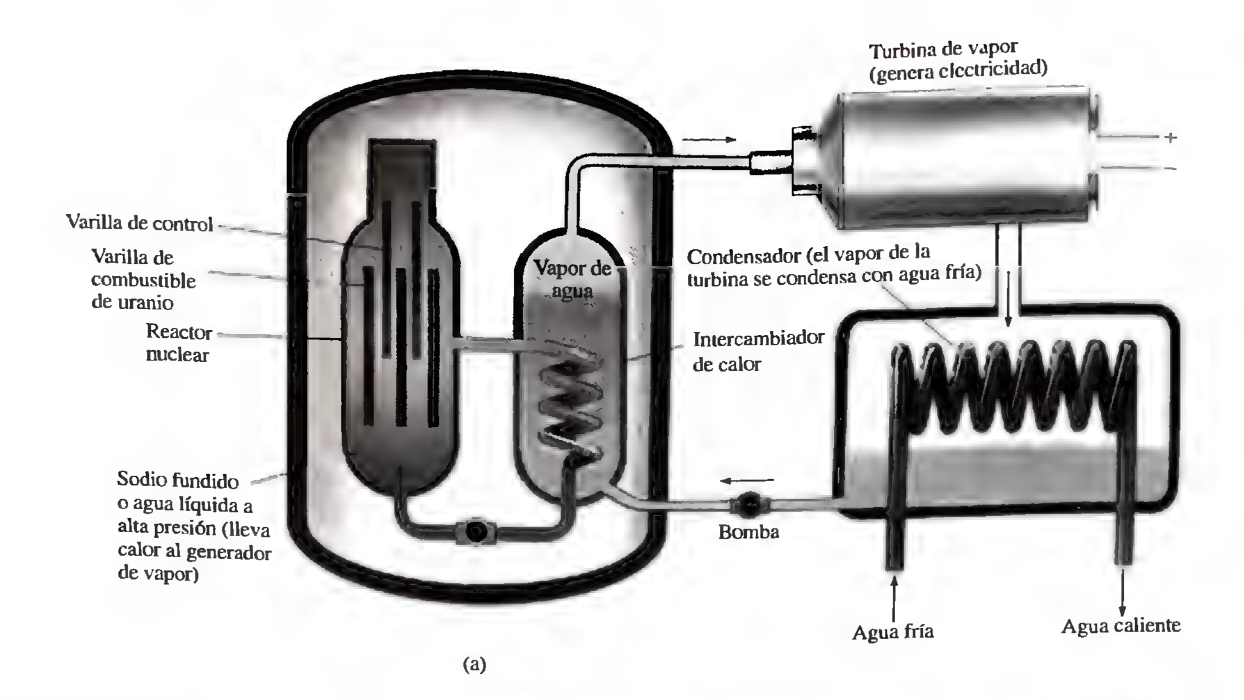


Figura 19.9 Plantas nucleoeléctricas. (a) Agua líquida (o sodio líquido) circula por el reactor y se calienta hasta unos 325 °C. Cuando este líquido caliente circula por un generador de vapor, el agua del generador se convierte en vapor, que a su vez impulsa una turbina de vapor. Después de pasar por la turbina, el vapor se vuelve a convertir en agua líquida y se recircula por el generador de vapor. Se requieren cantidades enormes de agua de enfriamiento externa, de ríos o lagos, para condensar el vapor. (Este sistema básico es el mismo de cualquier planta de energía eléctrica, excepto que el agua o líquido circulante podría haberse calentado inicialmente por quemadores de hulla, gas o petróleo.) (b) Planta nucleoeléctrica.

El uranio 238 puede fisionarse, pero sólo cuando se le bombardea con neutrones muy rápidos, distintos de los producidos en los reactores nucleares. Por ello, consideramos al uranio 238 no fisionable en el contexto de los reactores nucleares.

No todos los núcleos se fisionan al chocar con un neutrón, pero ^{235}U y ^{239}Pu son dos isótopos fisionables. El uranio natural contiene en promedio sólo 0.72% del isótopo fisionable ^{235}U; más del 99% del elemento natural es uranio 238, no fisionable. Dado que el porcentaje de ^{235}U natural es demasiado pequeño para sostener una reacción en cadena, el uranio que se usa como combustible nuclear debe enriquecerse hasta cerca de 3% de uranio 235. Para lograr esto, parte del isótopo ^{238}U de una muestra se desecha, lo que eleva la concentración de ^{235}U. Puesto que la cantidad de uranio 235 en sus varillas de combustible nuclear es menor que la masa crítica requerida para una bomba nuclear, el corazón del reactor no puede sufrir una reacción en cadena descontrolada y convertir al reactor en una bomba atómica.

La fisión nuclear produce una cantidad inconcebible de energía. Por ejemplo, la fisión de 1.0 kg de uranio 235 libera 9.0×10^{13} J de energía, el equivalente de la explosión de 33,000 ton (33 kilotones) de TNT. Cada píldora de UO_2 empleada como combustible en un reactor nuclear tiene un contenido de energía equivalente al de 136 gal de petróleo, 2.5 ton de madera o 1 ton de hulla.

Una muestra se considera con calidad de armamento si su contenido de uranio 235 es mayor que el 90%. Incluso en los reactores que usan uranio con calidad de armamento el U-235 está demasiado disperso para producir la fisión descontrolada que se requiere para detonar.

Ejercicio 19.12 Energía de la fisión nuclear

La quema de 1.0 kg de hulla de alta calidad produce 2.8×10^4 kJ de energía; la fisión de 1.0 mol de uranio 235 genera 2.1×10^{10} kJ. ¿Cuántas toneladas métricas de hulla (1 tonelada métrica = 10^3 kg) se requieren para producir tanta energía como se libera al fisionarse 1.0 kg de uranio 235? (Suponga que los procesos tienen eficiencias similares.)

Píldoras de óxido de uranio que se usan en las varillas de combustible nuclear. *(General Electric)*

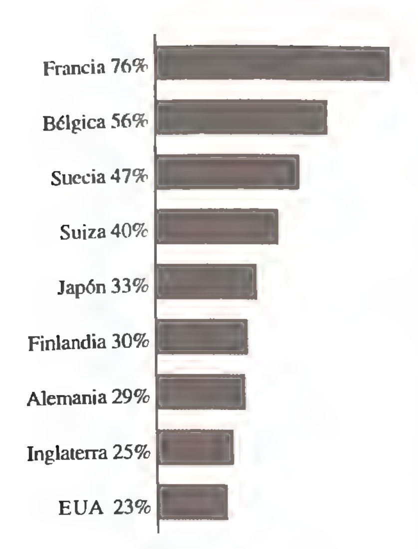


Figura 19.10 Fracción aproximada de la electricidad de varios países que es generada por energía nuclear. Cerca del 23% de la electricidad de Estados Unidos se genera por energía nuclear.

Desde luego, hay cierta controversia respecto al uso de plantas nucleoeléctricas, sobre todo en Estados Unidos. Sus partidarios argumentan que la salud de la economía y el nivel de vida dependen de fuentes de energía económicas, confiables y seguras. En los últimos años la demanda de electricidad otra vez ha comenzado a exceder el abasto en Estados Unidos, por lo que muchos creen que hay que construir plantas nucleoeléctricas para satisfacer la demanda. Tales plantas pueden producir la energía necesaria de forma "limpia" en cuanto a que no contaminan la atmósfera con cenizas, humo u óxidos de azufre, nitrógeno o carbono. Además, ayudan a asegurar que las reservas de combustibles fósiles no se agotarán tan rápidamente en el futuro cercano, y reducen la dependencia de combustibles fósiles de otros países. Actualmente operan más de 100 plantas nucleares en Estados Unidos; en el nivel mundial, más de 420 plantas nucleoeléctricas en más de 30 naciones producen cerca del 17% de la electricidad del planeta. Las plantas nucleares de Estados Unidos proporcionan cerca del 23% de la energía eléctrica de ese país; sólo las plantas termoeléctricas que queman hulla proporcionan una fracción mayor (57%) (Figura 19.10).

Desde el accidente de 1979 en la planta nucleoeléctrica de Three Mile Island cerca de Harrisburg, Pennsylvania, no se ha iniciado la construcción de *ninguna* planta nucleoeléctrica en Estados Unidos. Un problema asociado a las plantas nucleoeléctricas son los productos de fisión altamente radiactivos del combustible agotado. Los reactores nucleares comerciales de Estados Unidos producen unas 3,300 ton de combustible agotado anualmente. Aunque algunos de los productos tienen diversos usos (Sección 19.9), muchos no son apropiados como combustible ni para otros fines. Puesto que estos productos suelen ser muy radiactivos y algunos tienen vidas medias largas (plutonio 239: $t_{1/2} = 2.4 \times 10^4$ años), la eliminación de estos desechos nucleares de alto nivel representa un problema enorme. Tal vez la sugerencia más razonable es convertir los desechos radiactivos de alto nivel en un material vítreo con un volumen de unos 2 m^3 por reactor por año. En 1996 una instalación del Departamento de Energía en Savannah River, Carolina del Sur, comenzó a encapsular en vidrio los desechos radiactivos. Una mezcla de partículas de vidrio y desechos radiactivos se calienta a 1200 °C. La mezcla fundida se vierte en recipientes de acero inoxidable, se enfría y se almacena. Finalmente, tales desechos podrían almacenarse en formaciones geológicas subterráneas, como depósitos de sal, que se sabe son estables durante cientos de millones de años.

Ejercicio 19.13 Desintegración radiactiva de productos de fisión

A diferencia del accidente de 1979 en Three Mile Island, el ocurrido en la planta nuclear de Chernobyl en 1986 liberó cantidades importantes de radioisótopos hacia la atmósfera. Uno de esos isótopos fue estroncio 90 ($t_{1/2} = 29.1$ a). ¿Qué fracción del estroncio 90 liberado en esa ocasión existe todavía?

Ejercicio 19.14 Desechos nucleares

El cesio 137 ($t_{1/2} = 30.2$ a) se produce durante la fisión de ^{235}U. Si ciertos desechos nucleares almacenados a gran profundidad contienen ^{137}Cs, ¿cuánto tiempo deberá pasar para que la actividad inicial del ^{137}Cs cuando se enterró baje en (a) 60%? (b) 90%?

19.7 FUSIÓN NUCLEAR

Cuando núcleos muy ligeros se combinan para formar núcleos más pesados, se generan cantidades tremendas de energía. Esta reacción se llama **fusión nuclear,** y uno de los mejores ejemplos es la fusión de núcleos de hidrógeno (protones) para formar núcleos de helio.

LA QUÍMICA EN LAS NOTICIAS

EU propone métodos para deshacerse de las armas nucleares

Los tratados de desarme nuclear, como los celebrados entre Estados Unidos y la antigua Unión Soviética, requieren de un método para deshacerse en forma segura del plutonio de las armas desmanteladas. ¿Cómo puede hacerse esto sin peligro?

El plutonio 239 se produce en reactores nucleares. La fisión del uranio 235 libera neutrones que bombardean uranio 238 y lo convierten en diversos isótopos de plutonio. La mezcla específica de isótopos de plutonio que se produce varía con el combustible y con el tiempo que permanece en el reactor. Para la producción de plutonio de grado bélico el combustible del reactor es 99% uranio 238 y 1% uranio 235 que se irradia con neutrones durante unos cuantos meses para producir principalmente $^{239}_{94}Pu$, que es fisionable (93.5%). En contraste, el combustible de los reactores nucleares comerciales es $^{238}_{92}U$ (96-97%) y $^{235}_{92}U$ (3-4%) que se irradia durante mucho tiempo más, de uno a tres años. Por consiguiente, las varillas de combustible agotadas de los reactores comerciales contienen una concentración más baja de plutonio 239 fisionable (58%) que los de reactores de grado bélico.

¿De cuánto plutonio de grado bélico hay que deshacerse? Se estima que hay unas 50 toneladas métricas de plutonio de armas estadounidenses y entre 50 y 100 toneladas del arsenal nuclear de la antigua Unión Soviética. El plutonio de las armas desmanteladas actualmente se almacena en diversas formas, una de ellas es en esferas de plutonio con revestimiento metálico, además de otras formas.

En un informe de diciembre de 1996, el Departamento de Energía (DOE) de Estados Unidos propuso dos métodos para manejar el plutonio de desecho militar estadounidense. Una estrategia consiste en mezclar parte de los desechos con los de reactores nucleares, incorporar la mezcla en vidrio (vitrificación) o cerámica y finalmente enterrarla en un sitio profundo geológicamente estable. El segundo método propone incorporar el plutonio restante en combustible de óxido mixto (MOX) —una mezcla de óxidos de uranio y plutonio— y usarlo en reactores nucleares comerciales. La estrategia MOX aprovecha el plutonio 239 fisionable para producir energía directamente, mientras que el entierro geológico elimina el plutonio del uso comercial directo, pero también reduce la posibilidad de que terroristas nucleares lo usen. En teoría, los desechos de plutonio enterrados en depósitos geológicos podrían recuperarse en el futuro si fuera necesario. Rusia prefiere la opción MOX porque considera que el plutonio de desecho es un recurso energético valioso que no debe enterrarse, aunque actualmente Rusia no cuenta con ninguna planta que use combustible MOX.

Ambos métodos de disposición propuestos están rodeados de controversia. Aunque la estrategia MOX tiene partidarios, sus oponentes argumentan que es muy costosa, requiere más tiempo y crea más riesgos para la salud y la seguridad que la vitrificación. Por otra parte, todavía no existe una instalación subterránea para el almacenamiento a largo plazo de desechos nucleares en Estados Unidos, aunque Yucca Mountain, Nevada, se ha designado como tal.

Dado que ambos métodos tienen considerables incertidumbres en cuanto a la ingeniería y la tecnología, el DOE ha propuesto continuar las investigaciones durante al menos dos años antes de decidirse a utilizar cualesquiera de los dos métodos. Se estima que la eliminación del plutonio tardará unos 30 años y tendrá un costo de más de 2000 millones de dólares.

Fuente: Chemical & Engineering News: *16 de diciembre de 1996, págs. 10-11; 13 de junio de 1994, págs. 12-25.*

$$4\,^{1}_{1}H \longrightarrow \,^{4}_{2}He + 2\,^{0}_{+1}e \qquad \Delta E = -2.5 \times 10^{9}\text{ kJ}$$

Esta reacción es la fuente de energía del Sol y otras estrellas, y es el inicio de la síntesis de los elementos del Universo. Se requieren las temperaturas de 10^6 a 10^7 K que prevalecen en el centro y la zona de radiación del Sol para reunir los núcleos positivos con la energía suficiente para superar las repulsiones nucleares.

También es posible fusionar deuterio para dar helio 3,

$$^{2}_{1}H + \,^{2}_{1}H \longrightarrow \,^{3}_{2}He + \,^{1}_{0}n \qquad \Delta E = -3.2 \times 10^{8}\text{ kJ}$$

que después puede fusionarse con un protón para dar helio 4.

$$^{1}_{1}H + \,^{3}_{2}He \longrightarrow \,^{4}_{2}He + \,^{0}_{+1}e \qquad \Delta E = -1.9 \times 10^{9}\text{ kJ}$$

Ambas reacciones liberan una cantidad enorme de energía, por lo que el sueño de los físicos nucleares ha sido controlarla para suministrar energía a la humanidad.

A las temperaturas tan altas a las que las reacciones de fusión ocurren rápidamente los átomos no existen como tales; más bien, existe un **plasma** que consiste en núcleos y electrones sueltos. Para alcanzar las elevadas temperaturas requeridas para la reacción de fusión de la bomba de hidrógeno, primero se detona una bomba de fisión (bomba atómica). Un tipo de bomba de hidrógeno depende de la producción de tritio en ella. En una bomba de este tipo, alrededor de una bomba ordinaria de fisión de ^{235}U o de ^{239}Pu, que se hace detonar en la forma acostumbrada, se coloca deuterio de litio 6(LiD) que es una sal sólida. El nucleo de éste absorbe uno de los neutrones producidos y se divide en tritio y helio.

$$^{6}_{3}\text{Li} + ^{1}_{0}\text{n} \longrightarrow ^{3}_{1}\text{H} + ^{4}_{2}\text{He}$$

Una bomba de 20 megatones tiene la potencia explosiva de 20 millones de toneladas de TNT.

La temperatura que se alcanza por la fisión de uranio y plutonio es lo bastante alta como para hacer que el tritio y el deuterio se fusionen, con la liberación de 1.7×10^9 kJ por mol de ^3H. Una bomba de 20 megatones por lo regular contiene unas 300 lb de deuteriuro de litio, así como una cantidad considerable de plutonio y uranio.

El desarrollo de la fusión como fuente de energía comercial es atractivo porque se pueden obtener isótopos de hidrógeno (del agua) y los productos de la fusión generalmente no son radiactivos o tienen vidas medias cortas, lo que elimina el problema que tienen los reactores de fisión de qué hacer con los residuos. Sin embargo, ha sido extraordinariamente difícil controlar una reacción de fusión nuclear para usos pacíficos comerciales. Se deben satisfacer tres requisitos críticos para una fusión controlada. Primero, la temperatura debe ser lo bastante alta como para que ocurra la fusión. La fusión del deuterio y el tritio, por ejemplo, requiere una temperatura de 100 millones de grados o más. Segundo, el plasma debe estar confinado el tiempo suficiente como para liberar una cantidad neta de energía. Tercero, la energía debe recuperarse en alguna forma utilizable.

La contención es uno de los principales problemas del desarrollo de la fusión controlada.

En 1989 se anunció la posibilidad de una "fusión fría", la fusión a temperatura ambiente de átomos de deuterio para generar energía. Aunque este "descubrimiento" ya está casi totalmente desacreditado, los trabajos continúan. La reacción de la comunidad científica internacional al anuncio ilustra claramente cómo funciona el proceso de investigación científica. Vea *J. Chem. Educ., vol. 66, pág. 449, 1989.*

Se ha logrado confinar el plasma con "botellas" magnéticas (zonas del espacio delimitadas por campos magnéticos) para tener una fusión controlada, pero la energía generada ha sido menor que la requerida para producir y controlar la reacción de fusión. Utilizar más energía para producir menos energía no es una inversión atractiva. Por ello, es poco probable que se construyan reactores de fusión comerciales en el futuro cercano si no hay un avance drástico en la tecnología de fusión.

19.8 RADIACIÓN NUCLEAR: EFECTOS Y UNIDADES

Unidades de radiación

El uso de energía nuclear y la radiación es un arma de doble filo que tiene riesgos y beneficios. Puede utilizarse para dañar (armas nucleares) o curar (radioisótopos en medicina); por ejemplo, la radiación nuclear puede causar y también curar algunos tipos de cáncer.

Todas las tecnologías nuevas tienen riesgos y beneficios. En el siglo XIX, los ferrocarriles eran nuevos y el poeta William Wordsworth escribió acerca de sus riesgos y beneficios en términos de "Sopesar el daño y la ganancia prometida . . . "

Las radiaciones alfa, beta y gamma perturban los procesos celulares normales de los organismos vivos al producir radicales y iones de alta energía. Es bien conocido el daño que la radiación puede causar a las personas. Los efectos biológicos de las bombas atómicas que estallaron en Hiroshima y Nagasaki, Japón, al final de la Segunda Guerra Mundial en 1945 están bien documentados. No obstante, la exposición controlada a la radiación nuclear puede ser benéfica porque destruye tejidos malignos, como en la terapia de radiación para tratar algunos tipos de cáncer.

La unidad röntgen se llama así en honor de Wilhelm Röntgen, el físico alemán que descubrió los rayos X.

Para cuantificar la radiación y sus efectos, sobre todo en seres humanos, se han definido varias unidades. Por ejemplo, se usa el **röntgen (R)** para dar las dosis de rayos X y rayos γ. Un röntgen corresponde a la *depositación* de 93.3×10^{-7} J por gramo de tejido. El **rad** es similar al röntgen, pero mide la cantidad de radiación

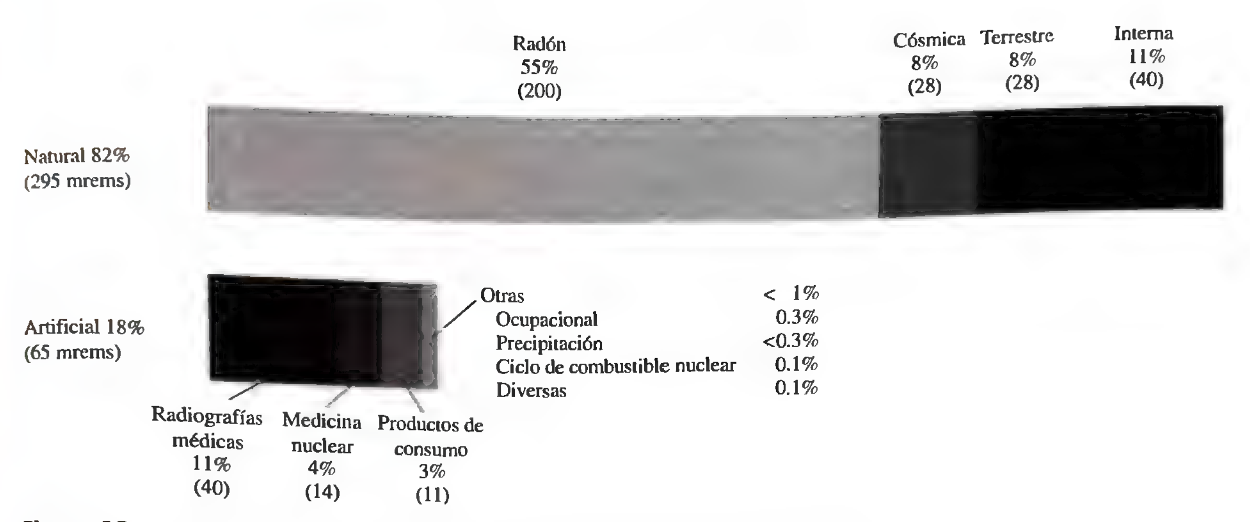


Figura 19.11 Fuentes de exposición a radiación de fondo promedio en Estados Unidos. Las fuentes se expresan en porcentajes del total y en milirems (los valores en paréntesis). La radiación de fondo de fuentes naturales excede por mucho la de fuentes artificiales.

absorbida; 1 rad representa una dosis de 1.00×10^{-2} J absorbida por kilogramo de material.

Los efectos biológicos de la radiación por rad varían según el tipo de radiación, y pueden cuantificarse de forma más general empleando el **rem** (que significa equivalente de röntgen-hombre).

$$\text{Dosis efectiva en rem} = \text{factor de calidad} \times \text{dosis en rads}$$

El factor de calidad depende del tipo de radiación y otros factores; por ejemplo, el factor es 1 para la radiación beta y gamma, y 10 para las partículas alfa. Puesto que un rem es una cantidad grande de radiación, es común usar el milirem (mrem; 1 mrem $= 10^{-3}$ rem).

Por último, suele usarse el **curie** (Ci) como unidad de actividad. Un curie representa la cantidad de cualquier isótopo radiactivo que sufre 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo (dps); 1 milicurie (mCi) $= 10^{-3}$ Ci $= 3.7 \times 10^{7}$ dps.

Los problemas de desafío conceptual PC-19.D y PC-19.E al final del capítulo tienen que ver con los temas que se cubren en esta sección.

Otra unidad que se aplica a las sustancias radiactivas es el becquerel (Bq), en honor de Henri Becquerel; 1 Bq = 1 dps. La unidad SI de radiación absorbida es el Gray (Gy), que es igual a la absorción de 1 joule por kilogramo de tejido.

Radiación de fondo

Los seres humanos están expuestos constantemente a **radiación de fondo** natural y artificial, cuya magnitud se estima en unos 360 mrem por año (Figura 19.11), muy por debajo de la norma de 500 mrem de radiación de fondo establecida por el gobierno estadounidense para el público en general. Casi toda la radiación de fondo (unos 300 mrem, el 82%) proviene de fuentes *naturales* de radiación: rayos cósmicos y elementos y minerales radiactivos que se encuentran naturalmente en el aire y el suelo. El 18% restante proviene de fuentes artificiales.

Los rayos cósmicos, emitidos por el Sol y otras estrellas, bombardean continuamente el planeta y a ellos se debe 18% de la radiación de fondo. El resto proviene de elementos como ^{40}K. Los suelos contienen cerca de 0.3 g/kg de potasio, y este elemento es indispensable para los organismos vivos. Todos adquirimos algo de potasio radiactivo en los alimentos. Por ejemplo, una hamburguesa contiene 960 mg de K, del cual el 0.01% es ^{40}K, que emite 29 dps; una salchicha, 200 mg de K (6 dps); una porción de patatas fritas, 650 mg (20 dps). Otros elementos radiactivos que se encuentran con cierta abundancia en la Tierra son torio 232 y uranio 238. Aproximadamente el 8% de la radiación de fondo natural se debe al Th-232 y U-238 de las rocas y suelos. El torio, por ejemplo, alcanza concentraciones de 12 g/1000 kg de suelo.

La quema de combustibles fósiles (hulla y petróleo) libera isótopos radiactivos naturales hacia la atmósfera. Esto ha hecho que la radiación de fondo se incremente significativamente en años recientes. Las plantas termoeléctricas que queman combustibles fósiles liberan mucho más Th y U que las plantas nucleoeléctricas.

La radiación de fondo del radón, un subproducto de la desintegración del radio, se trata en la subsección siguiente.

En promedio, cerca del 15% de nuestra exposición anual proviene de procedimientos médicos como rayos X para diagnóstico y el uso de compuestos radiactivos para estudiar las funciones del cuerpo. Los productos de consumo aportan el 3% de nuestra exposición anual total. Contrario a lo que generalmente se cree, menos del 1% proviene de fuentes como los productos radiactivos de pruebas de explosivos nucleares en la atmósfera, plantas nucleoeléctricas y sus desechos, fabricación de armas nucleares y procesamiento de combustible nuclear.

Radón

El radón es un gas químicamente inerte perteneciente al mismo grupo de la tabla periódica que el helio, neón, argón y kriptón. El radón 222 es un producto de la serie de desintegración del uranio 238 (⇐ ***pág. 873,*** Figura 19.2). (Otros isótopos del radón son productos de otras series de desintegración.) El problema del radón es que es radiactivo; en la figura 19.11 se indica que el radón es causa del 55% de la radiación de fondo natural.

Debemos tener presente que el radón ocurre naturalmente en nuestro entorno y, dado que proviene de depósitos de uranio naturales, su cantidad depende de la geología local. Además, puesto que el gas es químicamente inerte y tiene una vida media de 3.82 días, no queda atrapado por procesos químicos en el suelo o el agua; queda libre para filtrarse hacia arriba desde los suelos y entrar en minas subterráneas o en las casas a través de poros en las paredes de bloques de hormigón, grietas en los pisos o paredes de los sótanos, o alrededor de las tuberías. Cuando una persona respira ^{222}Rn, su desintegración dentro de los pulmones produce polonio, un metal pesado radiactivo que no es un gas y no es químicamente inerte.

$$^{222}_{86}Rn \longrightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{218}_{84}Po \qquad t_{1/2} = 3.82 \text{ d}$$

$$^{218}_{84}Po \longrightarrow \, ^{4}_{2}He + \, ^{214}_{82}Pb \qquad t_{1/2} = 3.10 \text{ m}$$

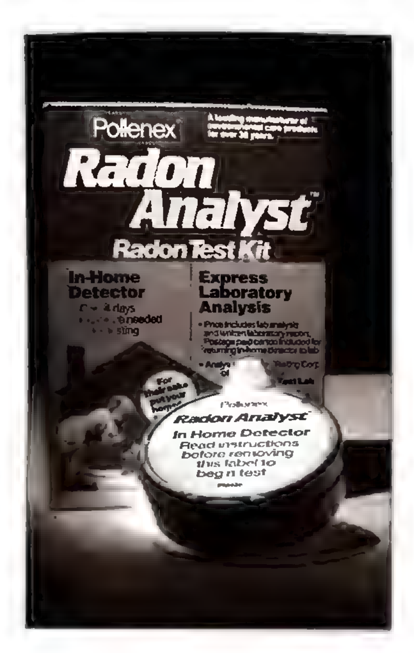


Figura 19.12 **Equipo comercial para ensayo de gas radón en el hogar.** *(C.D. Winters)*

El polonio 218 puede acumularse en los tejidos pulmonares donde sufre una desintegración α para dar plomo 214, que también es un isótopo radiactivo. El alcance de una partícula α es muy pequeño, tal vez de 0.77 mm (el espesor aproximado de una hoja de papel). Sin embargo, éste es aproximadamente el espesor de las células epiteliales de los pulmones, por lo que la radiación puede dañar estos tejidos e inducir cáncer pulmonar.

Se cree que la mayor parte de las casas en Estados Unidos tienen cierto nivel de gas radón. Actualmente existe una gran controversia acerca del nivel de radón que se considera "seguro". Las estimaciones indican que cerca del 6% de los hogares estadounidenses tienen niveles de radón por encima de 4 picocuries por litro (pCi/L) de aire, la norma de "nivel de acción" fijada por la Agencia de Protección Ambiental de EUA. Hay quienes creen que el nivel promedio se acerca más a 1.5 pCi/L y que sólo el 2% de los hogares contiene más de 8 pCi/L. Se venden equipos de prueba de diversos tipos para detectar la presencia de radón (Figura 19.12). Si una prueba así en su hogar indica más de 4 pCi/L por gas radón, es recomendable realizar más pruebas y tal vez tomar medidas de corrección como sellar las grietas alrededor de los cimientos y en el sótano. Sin embargo, tenga presente los riesgos relativos en este sentido ***(⇐ pág. 19).*** Un nivel de 1.5 pCi/L de radón representa un riesgo de cáncer pulmonar similar al riesgo de morir en un accidente en el hogar.

1 picoCurie, pCi = 10^{-12} Ci

Ejercicio 19.15 Niveles de radón

Una muestra de radón 222 ($t_{1/2}$ = 3.82 d) tiene una actividad inicial de 8 pCi. ¿Cuánto tiempo debe pasar para que la actividad baje (a) a 4 pCi, el nivel de acción de la EPA? (b) a 1.5 pCi, el promedio aproximado en Estados Unidos?

(El texto continúa en la pág. 898.)

PRÁCTICA QUÍMICA

Cuenta de milirems: Su exposición a la radiación

El Comité sobre Efectos Biológicos de la Radiación Ionizante de la National Academy of Sciences, publicó en 1980 un informe que contiene un cuestionario para que una persona evalúe su exposición a la radiación ionizante. La tabla que sigue se adaptó de dicho informe. Si suma su exposición, podrá comparar su dosis anual contra el promedio anual en EU de 360 mrem.

	Fuentes comunes de radiación	Su dosis anual (mrem)
Dónde vive	**Ubicación:** Radiación cósmica al nivel del mar.	27
	Según la altitud (en pies), añada este número de mrem	______
	Altitud 1000: 2 mrem; 2000: 5; 3000: 9; 4000: 15; 5000: 21; 6000: 29; 7000: 40; 8000: 53; 9000: 70	
	Suelo: Promedio en EU	26
	Radón: Promedio en EU	200
	Construcción de la casa: Si es de piedra, hormigón o de tabique sume 7 si es de madera sume 30	______
Qué come, bebe y respira	**Radioisótopos** en el cuerpo de	
	Alimentos, aire, agua: Promedio en EU.	40
	Precipitación por pruebas de **armas**	4
Cómo vive	**Diagnóstico por rayos X y con radiofármacos**	
	Número de radiografías torácicas ______ × 10	______
	Número de radiografías del aparato gastrointestinal inferior ______ × 500	______
	Número de exámenes radiofármacos ______ × 300	______
	(Dosis promedio de la población de EU = 53 mrem)	
	Viaje en aviones a reacción: Por cada 2500 millas sume 1 mrem	______
	Ver televisión: Número de horas al día ______ × 0.15	______
Qué tan cerca vive de una planta nuclear	**En la frontera del sitio:** número promedio de horas al día ______ × 0.2	______
	A una milla de distancia: número promedio de horas al día ______ × 0.02	______
	A 5 millas de distancia: número promedio de horas al día ______ × 0.002.	______
	A más de 5 millas de distancia: . . . . nada	______
	Nota: La dosis máxima permitida se determina según los criterios "lo más bajo que puede lograrse razonablemente" (ALARA) establecidos por la Comisión Reguladora Nuclear de EUA. La experiencia muestra que la dosis real es sustancialmente menor que estos límites.	
	Su dosis anual total en mrem	______

Compare su dosis anual con el promedio estadounidense de 360 mrem.
Un mrem por año equivale a incrementar su dieta en 4% o pasar 5 días de vacaciones en las montañas de la Sierra Nevada (California).

*Basado en el "BEIR Report III" - National Academy of Sciences, Committee on Biological Effects of Ionizing Radiation, "The Effects on Populations of Exposure to Low Levels of Ionizing Radiation", National Academy of Sciences, Washington, DC, 1987.

19.9 APLICACIONES DE LA RADIACTIVIDAD

Irradiación de alimentos

En algunas regiones del mundo la descomposición de alimentos almacenados puede alcanzar el 50% de la cantidad cosechada. En las sociedades industrializadas, la refrigeración, el enlatado y los aditivos químicos reducen esta cifra considerablemente, pero no eliminan del todo los problemas de la descomposición de alimentos, y el costo de su conservación es una fracción apreciable del costo final. Los alimentos y granos también pueden conservarse mediante irradiación gamma. Al contrario de lo que muchos piensan, tal irradiación *no* hace que los alimentos se vuelvan radiactivos, así como una radiografía dental no nos vuelve radiactivos.

La irradiación de alimentos con rayos gamma de fuentes de ^{60}Co o ^{137}Cs está muy extendida en Europa, Canadá, México y casi 20 naciones más. Los alimentos de los astronautas se conservan con este método. Las leyes de Estados Unidos y varios otros países requieren que los alimentos tratados con rayos gamma se rotulen con el símbolo internacional para alimentos irradiados.

Fresas irradiadas. La etiqueta muestra la radura, el símbolo internacional para alimentos irradiados. En la radura, las hojas y la yema representan la agricultura, y las aberturas en el círculo exterior representan la radiación penetrante. *(Nordion International)*

Los alimentos pueden pasteurizarse con radiación para retardar el crecimiento de organismos como bacterias, mohos y levaduras. Esta irradiación retarda la caducidad en refrigeración de forma parecida a como la pasteurización con calor protege la leche. El pollo normalmente tiene una caducidad de tres días en refrigeración; después de la irradiación, puede tener una caducidad de tres semanas.

La FDA permite la irradiación con hasta 300 kilorads para la pasteurización de carne de aves. Los niveles de radiación del orden de 1 a 5 megarads (1 megarad = 10^6 rad) esterilizan; es decir, matan a todos los organismos vivos. Los alimentos irradiados en estos niveles se conservan indefinidamente si están sellados en paquetes de plástico o papel aluminio. Sin embargo, es poco probable que la FDA apruebe la esterilización por irradiación de los alimentos en el futuro cercano a causa de los problemas potenciales causados por "productos radiolíticos únicos" que todavía no se han descubierto pero que podrían existir. Por ejemplo, la esterilización por irradiación podría producir una sustancia capaz de causar daños genéticos. Actualmente se están efectuando en Estados Unidos estudios de alimentación de animales con alimentos irradiados para demostrar la existencia o inexistencia de tales sustancias.

Ya se irradían más de 40 clases de alimentos en 24 países. En Estados Unidos sólo se ha aprobado la irradiación para un número reducido de alimentos que incluyen patatas y fresas para consumo doméstico, y toronja, pescado y camarones para exportación. No se han observado efectos adversos en seres humanos en otros países en los que se han consumido alimentos irradiados desde hace años.

Rastreadores radiactivos

El comportamiento químico de un radioisótopo es básicamente idéntico al de los isótopos no radiactivos del mismo elemento porque en las reacciones químicas intervienen los electrones de valencia, y las energías de los electrones de valencia son casi las mismas en ambos tipos de isótopos. Por ello, los químicos pueden usar isótopos radiactivos como **rastreadores** en reacciones químicas no biológicas y biológicas. Para usar un rastreador, un químico prepara un reactivo en el que uno de los elementos consiste en isótopos tanto radiactivos como estables (no radiactivos), y lo introduce en la reacción (o lo alimenta a un organismo). Después de la reacción, el químico mide la radiactividad de los productos (o determina qué partes del organismo contienen el radioisótopo) utilizando un contador Geiger u otros detectores de radiación. En la tabla 19.3 se enumeran varios radioisótopos que suelen utilizarse como rastreadores.

Por ejemplo, las plantas absorben por las raíces fósforo del suelo. El isótopo radiactivo del fósforo, ^{32}P, un emisor beta, permite no sólo detectar la absorción de fós-

TABLA 19.3 Radioisótopos para diagnóstico

Isótopo	Vida media	Uso
^{14}C	5730 a	CO_2 para investigaciones sobre fotosíntesis
^{3}H	12.33 a	Marcar hidrocarburos
^{35}S	87.2 d	Marcar plaguicidas, medir flujo de aire
^{32}P	14.3 d	Medir absorción de fósforo por las plantas

Melvin Colvin usó ^{14}C para vigilar la absorción y liberación de CO_2 y así determinar los caminos bioquímicos básicos de la fotosíntesis. Estos trabajos pioneros lo hicieron acreedor al premio Nobel de Química en 1961.

foro por una planta, sino también medir la velocidad de absorción en varias condiciones. Los fitobiólogos pueden cultivar cepas híbridas de plantas que absorben fósforo, un nutriente indispensable, con rapidez. Luego pueden probar las nuevas plantas midiendo su absorción del rastreador radiactivo ^{32}P. Este tipo de investigaciones permite desarrollar cultivos que maduran en menos tiempo, que tienen un mayor rendimiento y que producen más alimentos o fibras a un menor costo.

Imágenes médicas

Los isótopos radiactivos se usan en **medicina nuclear** de dos formas distintas: diagnóstico y terapia. En el diagnóstico de desórdenes internos, como tumores, los médicos necesitan información sobre la ubicación de tejidos anormales. Ésta se consigue por **obtención de imágenes,** una técnica en la que el radioisótopo, sea solo o combinado con alguna otra sustancia, se acumula en el sitio de la enfermedad. Ahí, el radioisótopo se desintegra y emite su radiación característica, misma que se detecta. Los instrumentos de diagnóstico médico modernos no sólo determinan en qué parte del cuerpo del paciente está el radioisótopo, sino que además construyen una imagen del volumen dentro del cuerpo en el que está concentrado el radioisótopo.

En la tabla 19.4 se dan cuatro de los radioisótopos para diagnóstico más comunes. Casi todos se preparan en un acelerador de partículas en el que partículas nucleares cargadas pesadas reaccionan con otros átomos. Todos estos radioisótopos producen radiación gamma, que en dosis bajas es menos perjudicial para los tejidos que las radiaciones ionizantes como las partículas α o β, porque los rayos γ atraviesan el tejido. Con la ayuda de compuestos portadores especiales, puede hacerse que estos radioisótopos se acumulen en áreas específicas del cuerpo. Por ejemplo, el ion pirofosfato, $P_4O_7^{4-}$, se puede unir al radioisótopo tecnecio 99m; juntos, se acumulan en la estructura esquelética en los puntos en que el metabolismo óseo es anormal (Fi-

TABLA 19.4 Radioisótopos para diagnóstico

Radioisótopo	Nombre	Vida media (horas)	Sitio del diagnóstico
^{99m}Tc*	Tecnecio 99m	6.0	Como TcO_4^- a la tiroides
^{201}Tl	Talio 201	72.9	Al corazón
^{123}I	Yodo 123	13.2	A la tiroides
^{67}Ga	Galio 67	78.2	A diversos tumores y abcesos

*El isótopo tecnecio 99m es el que más comúnmente se usa para diagnósticos. La m significa "metaestable", término que se explica en el texto.

Figura 19.13 Exploración de cuerpo completo. Se inyectó en la sangre fosfato con tecnecio 99m y fue absorbido por los huesos y los riñones. Esta imagen se tomó tres horas después de la inyección. *(SUNY Upstate Medical Center)*

gura 19.13). El radioisótopo tecnecio 99m es metaestable, como denota la letra *m*; este término significa que el núcleo pierde energía desintegrándose para dar una versión más estable del mismo isótopo,

$$^{99m}Tc \longrightarrow {}^{99}Tc + \gamma$$

y los rayos gamma se detectan. Tales investigaciones a menudo localizan tumores óseos.

Ejercicio 19.16 Velocidad de desintegración radiactiva

El citrato de galio con galio 67 radiactivo (vida media de 78.2 horas) se emplea en medicina como agente para detectar tumores. ¿Cuánto tiempo se requiere para que la actividad de una muestra de citrato de galio se reduzca al 10% de su valor original?

Ejercicio 19.17 Vida media

El cromo 51 es un radioisótopo ($t_{1/2}$ = 27.7 días) que se usa para evaluar la longevidad de los glóbulos rojos; el radioisótopo hierro 59 ($t_{1/2}$ = 44.5 días) se utiliza para evaluar la función de la médula ósea. El laboratorio de un hospital tiene 80 mg de hierro 59 y 100 mg de cromo 51. Después de 90 días, ¿de cuál radioisótopo quedará una masa mayor, cromo 51 o hierro 59?

Paradójicamente, la radiación de alta energía puede matar células sanas, pero también se emplea terapéuticamente para matar células cancerosas malignas, aquellas que exhiben un crecimiento rápido y descontrolado. Las células malignas se mueren porque, al dividirse con mayor frecuencia que las células normales, son más susceptibles a los daños causados por la radiación. En la terapia con radiación externa, un haz angosto de radiación gamma de alta energía de una fuente de cobalto 60 o cesio 137 se enfoca en las células cancerosas. La terapia con radiación interna utiliza sales de radioisótopos que emiten rayos gamma, como ^{192}Ir ($t_{1/2}$ = 73.8 días). Las sales radiactivas se encapsulan en "semillas" o agujas de platino u oro y se implantan quirúrgicamente en el cuerpo. Dado que la glándula tiroides usa yodo, el cáncer de la tiroides se puede tratar internamente administrando oralmente una solución de yoduro de sodio que contenga una concentración relativamente alta de yodo 131, que es radiactivo.

El neutrino, detectado experimentalmente por primera vez en 1950, es una partícula subatómica con carga eléctrica 0 y masa menor que la del electrón.

La tomografía por emisión de positrones (PET) es una forma de obtención de imágenes que utiliza **emisores de positrones** como carbono 11, flúor 18, nitrógeno 13 u oxígeno 15. Todos estos radioisótopos son deficientes en neutrones, tienen vidas medias cortas y por tanto se deben preparar en un ciclotrón inmediatamente antes de usarse. Cuando estos radioisótopos se desintegran, un protón se convierte en un neutrón, un positrón y un neutrino; el neutrino generalmente no aparece en la ecuación.

$$^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{1}_{0}n + {}^{0}_{+1}e$$

Puesto que la materia es virtualmente transparente para los neutrinos, éstos escapan sin ser detectados, pero el positrón viaja menos de unos pocos milímetros antes de encontrar un electrón y sufrir una aniquilación materia-antimateria.

$$^{0}_{+1}e + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow 2\,\gamma$$

La aniquilación produce dos rayos gamma con direcciones opuestas que son captados por dos detectores situados a 180° uno del otro en el explorador de PET. Si se detectan varios millones de rayos gamma de aniquilación dentro de un campo circular alrededor del sujeto durante unos 10 min, se puede obtener una imagen de la región del tejido que contiene el radioisótopo empleando técnicas de promediación de señales por computadora (Figura 19.14).

Figura 19.14 Exploración PET (tomografía por emisión de positrones) de una sección axial de un cerebro humano normal. Las exploraciones PET se obtienen inyectando en el torrente sanguíneo un trazador marcado con un isótopo radiactivo de corta vida. El isótopo se concentra en el tejido del cerebro y emite positrones. Los positrones reaccionan con electrones para crear rayos gamma que se registran con un detector circular cuando se realiza la exploración. Aquí se usó metionina (un aminoácido) radiactiva para mostrar el nivel de actividad de la síntesis de proteínas en el cerebro. *(CEA-ORSAY/CNRI/Science Photo Library/Photo Researchers, Inc.)*

Problema sinóptico

1. Plutonio 239 es un emisor α. Escriba la ecuación nuclear para la emisión α del ^{239}Pu.
2. El uranio natural contiene más del 99% de uranio 238 y menos del 1% de uranio 235. Por tanto, tarde o temprano se agotarán las reservas de ^{235}U. El plutonio 239 se forma indirectamente en los reactores nucleares por el bombardeo de uranio 238 con neutrones. El bombardeo forma inicialmente uranio 239 que se convierte en plutonio 239 por dos emisiones beta consecutivas. Escriba ecuaciones nucleares para la conversión de ^{238}U en ^{239}Pu.
3. Los neutrones de la fisión del uranio 235 en los llamados reactores autorregeneradores pueden bombardear ^{238}U no fisionable y convertirlo en ^{239}Pu fisionable, como el empleado en la bomba atómica que hizo explosión sobre Nagasaki en la Segunda Guerra Mundial. El plutonio 239 puede fisionarse para formar, por ejemplo, estroncio 90 y bario 147. Escriba una reacción nuclear para esta fisión.
4. Después de la Segunda Guerra Mundial se desarrollaron bombas de hidrógeno que utilizan reacciones de fusión. Una reacción empleada en la bomba de hidrógeno fue

$$^{2}_{1}\text{H} + ^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow ^{4}_{2}\text{He} + ^{1}_{0}\text{n}$$

Calcule la energía liberada, en kilojoules por gramo de reactivos, para esta reacción de fusión. Las masas nucleares necesarias son $^{2}_{1}$H = 2.01355 g/mol; $^{3}_{1}$H = 3.01550 g/mol; $^{4}_{2}$He = 4.00150 g/mol; $^{1}_{0}$n = 1.00867 g/mol.
5. El objetivo de los tratados recientes de desarme nuclear ha sido desmantelar los arsenales de armas nucleares acumulados por Estados Unidos y la antigua Unión Soviética desde la Segunda Guerra Mundial, incluidas las armas que contienen plutonio 239 ($t_{1/2} = 2.4 \times 10^4$ a). ¿Cuánto tardará la actividad del plutonio 239 de una ojiva nuclear en disminuir (a) al 75% de su actividad inicial? (b) al 10% de su actividad inicial?
6. Se ha propuesto almacenar a largo plazo a grandes profundidades los desechos de ^{239}Pu retirados de las armas nucleares. Con base en las respuestas a la parte 5 de es-

te problema sinóptico, comente qué factores hay que considerar antes de enterrar tales desechos.

7. El cobalto 60, que se emplea en el tratamiento del cáncer, es un emisor beta y gamma ($t_{1/2} = 5.27$ a). Una muestra de cobalto 60 tiene una actividad de 7.0×10^{11} dps.

(a) Escriba una ecuación nuclear para la conversión de cobalto 60 en níquel 59 por emisión beta.

(b) Calcule la actividad de la muestra de cobalto 60 después de 25.0 años.

PARA CONCLUIR

Después de estudiar este capítulo, deberá poder . . .

- caracterizar los tres principales tipos de radiación que se observan en la desintegración radiactiva: alfa, beta y gamma (Sección 19.1).
- escribir una ecuación balanceada para una reacción nuclear o transmutación (Sección 19.2).
- decidir si un isótopo radiactivo dado se desintegra por emisión α, β o positrónica o por captura de electrones (Secciones 19.2 y 19.3).
- calcular la energía de unión de un isótopo dado y entender qué implica esa energía en términos de estabilidad nuclear (Sección 19.3).
- usar la ecuación $\ln \frac{N}{N_0} = -kt$ (Ecuación 19.2), que relaciona (por medio de la constante de desintegración k) el intervalo de tiempo durante el cual se observa una muestra (t) y el número de átomos radiactivos presentes al principio (N_0) y el fin (N) del intervalo (Sección 19.4).
- calcular la vida media de un isótopo radiactivo ($t_{1/2}$) a partir de la actividad de una muestra, o usar la vida media para calcular el tiempo que tardará la actividad de un isótopo en bajar a un valor dado (Sección 19.4).
- describir las reacciones en cadena nucleares, la fisión nuclear y la fusión nuclear (Secciones 19.6 y 19.7).
- describir algunas fuentes de radiación de fondo y las unidades empleadas para medir la radiación (Sección 19.8).
- dar ejemplos de usos de radioisótopos (Sección 19.9).

TÉRMINOS FUNDAMENTALES

Los términos siguientes se definieron y se destacaron con negritas en este capítulo. Asegúrese de entenderlos todos, así como los conceptos con los que están asociados.

actividad *(19.4)*
captura de electrones *(19.2)*
curie (Ci) *(19.8)*
emisores de positrones *(19.9)*
energía de unión *(19.3)*
energía de unión por nucleón *(19.3)*
fisión nuclear *(19.3, 19.6)*
fusión nuclear *(19.3, 19.7)*
medicina nuclear *(19.9)*
nucleones *(19.2)*
obtención de imágenes *(19.9)*
partículas alfa (α) *(19.1)*
partículas beta (β) *(19.1)*
plasma *(19.7)*
positrón *(19.2)*
rad *(19.8)*
radiación alfa *(19.1)*
radiación de fondo *(19.8)*
radiación gamma (γ) *(19.1)*
rastreadores *(19.9)*
reacciones nucleares *(19.2)*
reactor nuclear (atómico) *(19.6)*
rem *(19.8)*
röntgen (R) *(19.8)*
serie radiactiva *(19.2)*
vida media, $t_{1/2}$ *(19.4)*

PREGUNTAS PARA REPASAR Y MEDITAR

Problemas de desafío conceptual

PC-19.A. La vida media para la desintegración alfa del uranio 238 a torio 234 es de 4.5×10^9 años, que por casualidad es la edad estimada de la Tierra.

(a) ¿Cuántos átomos se estaban desintegrando por segundo en una muestra de 1.0 g de uranio 238 que existió hace 1.0×10^6 años?

(b) ¿Cómo determinaría el número de átomos que se están desintegrando por segundo ahora en esa muestra?

PC-19.B. Si la Tierra tiene 4.5×10^9 años de edad y la cantidad de radiactividad en una muestra disminuye con el tiempo, ¿cómo es posible que queden en el planeta elementos radiactivos con vidas medias menores que unos cuantos millones de años?

PC-19.C. Efectuando experimentos basados en una muestra de madera viva, una radioquímica estima que la incertidumbre de sus mediciones de la radiactividad de carbono 14 en las muestras es del 1.0%. La vida media del carbono 14 es de 5730 a.

(a) ¿Durante cuánto tiempo como mínimo debe estar separada de un árbol una muestra de madera para que las mediciones de radiactividad de la muestra indiquen cuándo murió?

(b) Suponga que la incertidumbre en la medición de la radiactividad de carbono 14 sigue siendo el 1.0% de la radiactividad de la madera viva. ¿Cuánto tiempo deberá estar muerta una muestra de madera antes de que las mediciones apoyen la afirmación de que el tiempo desde que la madera se separó del árbol no está cambiando?

PC-19.D. Usted leyó que la radiación alfa es la menos penetrante, seguida de la beta. La radiación gamma penetra mucho y se necesita materia gruesa para contener esa radiación. Conociendo esto, ¿qué puede deducir correctamente acerca de los efectos dañinos de estos tres tipos de radiación sobre los tejidos vivos?

PC-19.E. Es probable que en cuestión de semanas muera una persona de 150 lb que recibe 500.000 mrem de radiación durante un tiempo corto, exposición mil veces mayor que la norma del gobierno estadounidense para un año (500 mrem/a). Un estudiante se da cuenta de que 500,000 mrem son 500 rem, y que 500 rem tiene el efecto de depositar 317 J de energía en el cuerpo de la persona de 150 lb. El estudiante está desconcertado. ¿Cómo es que la depositación de sólo 317 J de energía por radiación nuclear, mucha menos energía que la depositada al enfriarse una taza de café 1 °C dentro del cuerpo de una persona, tiene un efecto tan desastroso sobre la persona?

Preguntas de repaso

1. Complete la tabla.

	Símbolo	Masa	Carga	Poder ionizante	Poder de penetración
Partícula α					
Partícula β					
Radiación γ					

2. Compare las reacciones químicas y nucleares en términos de cambios en los reactivos, tipo de productos formados y conservación de la materia y la energía.
3. ¿Qué significa el término "banda de estabilidad"?
4. ¿Qué es la energía de unión de un núcleo?
5. Si el número de masa de un isótopo es mucho mayor que dos veces el número atómico, ¿qué tipo de desintegración radiactiva cabe esperar?
6. Si el número de neutrones de un isótopo es mucho menor que el número de protones, ¿qué tipo de desintegración radiactiva cabe esperar?
7. Defina masa crítica y reacción en cadena.
8. ¿Qué diferencia hay entre fisión y fusión nucleares? Ilustre su respuesta con un ejemplo de cada una.
9. Encuentre la planta nucleoeléctrica más cercana al lugar donde vive. La considera una amenaza para su salud y seguridad? Si sí, ¿por qué? Si no, ¿por qué?
10. Cite al menos dos usos de isótopos radiactivos (aparte de su uso en reactores y armas).

Reacciones nucleares

11. Anote el número de masa, el número atómico y el símbolo de la partícula que falta en cada ecuación nuclear.

(a) $^{242}_{94}Pu \rightarrow {}^{4}_{2}He + ____$

(b) $____ \rightarrow {}^{32}_{16}S + {}^{0}_{-1}e$

(c) $^{252}_{98}Cf + ____ \rightarrow 3\,{}^{1}_{0}n + {}^{259}_{103}Lr$

(d) $^{55}_{26}Fe + ____ \rightarrow {}^{55}_{25}Mn$

(e) $^{15}_{8}O \rightarrow ____ + {}^{0}_{+1}e$

12. Anote el número de masa, el número atómico y el símbolo de la partícula que falta en cada ecuación nuclear.

(a) $____ \rightarrow {}^{22}_{10}Ne + {}^{0}_{+1}e$

(b) $^{122}_{53}I \rightarrow {}^{122}_{54}Xe + ____$

(c) $^{210}_{84}Po \rightarrow ____ + {}^{4}_{2}He$

(d) $^{195}_{79}Au + ____ \rightarrow {}^{195}_{78}Pt$

(e) $^{241}_{94}Pu + {}^{16}_{8}O \rightarrow 5\,{}^{1}_{0}n + ____$

13. Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para cada descripción.
(a) Magnesio 28 emite radiación β.
(b) Cuando uranio 238 se bombardea con carbono 12, se emiten cuatro neutrones y se forma un elemento nuevo.
(c) Hidrógeno 2 y helio 3 reaccionan para formar helio 4 y otra partícula.
(d) El argón 38 se forma por emisión de positrones.
(e) El platino 137 forma osmio 171 por desintegración radiactiva espontánea.

14. Escriba ecuaciones nucleares balanceadas para cada descripción.
(a) El einstenio 253 se combina con una partícula alfa para formar un neutrón y un nuevo elemento.
(b) El nitrógeno 13 se desintegra por emisión de positrones.
(c) El iridio 178 captura un electrón para formar un núcleo estable.
(d) Un protón y boro 11 se fusionan para formar tres partículas idénticas.
(e) Se forman nobelio 252 y seis neutrones cuando carbono 12 choca con un isótopo transuránico.

15. Una serie radiactiva que comienza con uranio 235 y termina con plomo 207 sufre la siguiente sucesión de reacciones de emisión: α, β, α, β, α, α, α, α, β, β, α. Identifique el radioisótopo que se produce en cada uno de los *cinco primeros pasos*.

16. Una serie radiactiva que comienza con uranio 235 y termina con plomo 207 sufre la siguiente sucesión de reacciones de emisión: α, β, α, β, α, α, α, α, β, β, α. Identifique el radioisótopo que se produce en cada uno de los *seis últimos pasos*.

Estabilidad nuclear

17. Escriba una ecuación nuclear para el tipo de desintegración más probable para cada uno de los siguientes isótopos inestables.
(a) Neón 19 (c) Bromo 82
(b) Torio 230 (d) Polonio 212

18. Escriba una ecuación nuclear para el tipo de desintegración más probable para cada uno de los siguientes isótopos inestables.
(a) Plata 114 (c) Radio 226
(b) Sodio 21 (d) Hierro 59

19. El boro tiene dos isótopos estables, ^{10}B (abundancia = 19.78%) y ^{11}B (abundancia = 80.22%). Calcule las energías de enlace por nucleón de estos dos núcleos y compare sus estabilidades.

$$5\,{}^1_1H + 5\,{}^1_0n \rightarrow {}^{10}_5B$$
$$5\,{}^1_1H + 6\,{}^1_0n \rightarrow {}^{11}_5B$$

Las masas requeridas (en g/mol) son ${}^1_1H = 1.00783$; ${}^1_0n = 1.00867$; ${}^{10}_5B = 10.01294$; y ${}^{11}_5B = 11.00931$.

20. Calcule la energía de unión en kJ por mol de P para la formación de ${}^{30}_{15}P$ y ${}^{31}_{15}P$.

$$15\,{}^1_1H + 15\,{}^1_0n \rightarrow {}^{30}_{15}P$$
$$15\,{}^1_1H + 16\,{}^1_0n \rightarrow {}^{31}_{15}P$$

¿Qué isótopo es más estable? Las masas requeridas (en g/mol) son ${}^1_1H = 1.00783$; ${}^1_0n = 1.00867$; ${}^{30}_{15}P = 29.97832$; y ${}^{31}_{15}P = 30.97376$.

Velocidad de las reacciones de desintegración

21. El sodio 24 es un radioisótopo de diagnóstico empleado para medir el tiempo de circulación de la sangre. ¿Qué cantidad de una muestra de 20 mg queda después de 1 d y 6 h si $t_{1/2}$ = 15 h para el sodio 24?

22. El hierro 59 en forma de citrato de hierro(II) se usa en estudios del metabolismo del hierro. Su vida media es de 45.6 d. Si inicialmente tiene 0.56 mg de hierro 59, ¿cuánto tendrá después de 1 a?

23. El yodo 131 se usa en forma de yoduro de sodio para tratar el cáncer de la tiroides. (a) El isótopo se desintegra expulsando una partícula β. Escriba una ecuación balanceada para este proceso. (b) El isótopo tiene una vida media de 8.05 d. Si inicialmente tiene 25.0 mg de $Na^{131}I$ radiactivo, ¿qué masa quedará después de 32.2 d?

24. El fósforo 32 se usa en forma de Na_2HPO_4 en el tratamiento de leucemia mieloide crónica, entre otras cosas. (a) El isótopo sufre desintegración β. Escriba una ecuación balanceada para este proceso. (b) La vida media del ^{32}P es de 14.3 d. Si inicialmente tiene 9.6 mg de Na_2HPO_4 radiactivo, ¿qué masa quedará después de 28.6 d?

25. ¿Qué vida media tiene un radioisótopo cuya radiactividad se reduce al 12.5% en 12 a?

26. Después de 2 h, el tantalio 172 tiene 1/16 de su radiactividad inicial. Determine su vida media.

27. Los radioisótopos del yodo se usan mucho en medicina. Por ejemplo, el yodo 131 ($t_{1/2}$ = 8.05 días) se usa en el tratamiento del cáncer de la tiroides. Si ingiere una muestra de NaI que contiene ^{131}I, ¿cuánto tiempo deberá transcurrir para que la actividad del isótopo baje al 5.0% de su actividad inicial?

28. El gas raro radón ha recibido mucha atención últimamente porque puede encontrarse en las casas. El radón 222 emite partículas α y tiene una vida media de 3.82 d. (a) Escriba una ecuación balanceada para este proceso. (b) ¿Cuánto tarda la actividad de una muestra de radón en bajar al 10.0% de su valor original?

29. Una muestra de madera de una carroza de Tracia hallada en una excavación en Bulgaria tiene una actividad de ^{14}C de 11.2 desintegraciones por minuto por gramo. Estime la edad de la carroza y el año en que se hizo. ($t_{1/2}$ para ^{14}C es de 5.73×10^3 a, y la actividad de ^{14}C en material vivo es de 15.3 desintegraciones por minuto por gramo.)

30. Un trozo de hueso chamuscado hallado en las ruinas de una aldea india americana tiene una relación $^{14}C/^{12}C$ de 0.72 veces la observada en organismos vivos. Calcule la edad del fragmento de hueso. (Los datos necesarios del carbono 14 se dan en la pregunta 29.)

Transmutaciones artificiales

31. Hay dos isótopos de americio, ambos con vida media lo bastante larga como para poder manejar grandes cantidades. El americio 241, por ejemplo, tiene una vida media de 248 a como emisor α, y se emplea para estimar el espesor de materiales y en detectores de humo. El isótopo se forma a partir de ^{239}Pu por absorción de dos neutrones seguida de la emisión de una partícula β. Escriba una ecuación balanceada para este proceso.

32. El americio 240 se prepara bombardeando un átomo de plutonio 239 con una partícula α. Además del ^{240}Am, los produc-

tos son un protón y dos neutrones. Escriba una ecuación balanceada para este proceso.

33. Para sintetizar los elementos transuránicos más pesados es preciso bombardear un núcleo más ligero con una partícula relativamente grande. Si sabe que los productos son californio 246 y 4 neutrones, ¿con qué partículas bombardearía átomos de uranio 238?

34. El elemento con el número atómico más alto conocido es el 112. Se cree que puede haber elementos aún más pesados, sobre todo con $Z = 114$ y $N = 184$. Por ello, se ha intentado hacer que se fusionen calcio 40 y curio 248. ¿Qué número atómico tendría el elemento formado?

Fisión y fusión nucleares

35. Nombre las partes fundamentales de un reactor de fisión nuclear y describa sus funciones.

36. Explique por qué no hay reactores de fusión comerciales operando hoy en día.

37. La energía que produce en promedio una hulla de buena calidad es de 2.6×10^7 kJ/ton. La fisión de 1 mol de ^{235}U libera 2.1×10^{10} kJ. Calcule el número de tons de hulla necesarias para producir la misma energía que 1 lb de ^{235}U.

38. Una preocupación de la industria nucleoeléctrica es que, si se extiende más el uso de energía atómica, podrían reducirse gravemente las reservas mundiales de uranio fisionable. Una solución es construir reactores "autorregeneradores" que fabrican más combustible del que consumen. Un ciclo de este tipo es:
(i) Un núcleo de ^{238}U choca con un neutrón para producir ^{239}U.
(ii) El ^{239}U emite una partícula β ($_{1/2}$ = 24 min) para dar un isótopo de neptunio.
(iii) Este isótopo de neptunio emite una partícula β para dar un isótopo de plutonio.
(iv) El isótopo de plutonio es fisionable. Cuando un neutrón choca con uno de estos átomos, ocurre una fisión cuyos productos son energía, al menos dos neutrones y otros núcleos.
Escriba una ecuación para cada uno de los pasos, y explique cómo podría utilizarse este proceso para generar más combustible que el contenido originalmente en el reactor y aun así producir energía.

Efectos de la radiación nuclear

39. Dos unidades de radiación comunes citadas en artículos de diarios y revistas son el rad y el rem. ¿Qué mide cada una? ¿Cuál usaría en un artículo que describe los daños que una bomba atómica causaría en una población humana?

40. ¿Cuál planta de electricidad —de combustible fósil o nuclear— expone a una comunidad a más radiación? Explique por qué.

41. Explique cómo nuestro propio cuerpo es una fuente de radiación.

42. Cuál es la fuente de radiación cuando viajamos en aviones a reacción?

Usos de radioisótopos

43. ¿Por qué se irradian alimentos con emisores gamma en lugar de emisores alfa o beta?

44. Los rayos X y las exploraciones PET son dos técnicas para obtener imágenes médicas. ¿En qué se parecen y en qué difieren?

45. Se realizó el experimento siguiente para medir el volumen del sistema sanguíneo de un animal. Una muestra de 1.0 mL de una solución acuosa que contiene tritio con una actividad de 2.0×10^6 desintegraciones por segundo (dps) se inyectó en el torrente sanguíneo. Después de un tiempo suficiente para que hubiera un mezclado circulatorio total, se extrajo una muestra de sangre de 1.0 mL y se determinó que tenía una actividad de 1.5×10^4 dps. ¿Qué volumen tiene el sistema circulatorio? (La vida media del tritio es de 12.3 años, así que este experimento supone que sólo una cantidad insignificante de tritio se desintegró durante el experimento.)

46. Es común utilizar isótopos radiactivos como "rastreadores" para seguir un átomo en una reacción química, y el siguiente es un ejemplo. El ácido acético reacciona con metanol, CH_3OH, eliminando una molécula de H_2O para formar acetato de metilo, $CH_3CO_2CH_3$. Explique cómo usaría el isótopo radiactivo ^{18}O para mostrar si el átomo de oxígeno del agua producida proviene del —OH del ácido o del —OH del alcohol.

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3COOH} + \underset{\text{metanol}}{HOCH_3} \longrightarrow \underset{\text{acetato de metilo}}{CH_3COOCH_3} + H_2O$$

Preguntas generales

47. Complete las siguientes ecuaciones nucleares.
(a) ^{214}Bi → ______ + ^{214}Po
(b) 4 $^{1}_{1}$H → ______ + 2 positrones
(c) ^{249}Es + neutrón → 2 neutrones + ______ + ^{161}Gd
(d) ^{220}Rn → ______ + partícula alfa
(e) ^{68}Ge + electrón → ______

48. Complete las siguientes ecuaciones nucleares.
(a) ______ + neutrón → 2 neutrones + ^{137}Tc + ^{97}Zr
(b) ^{45}Ti → ______ + positrón
(c) ______ → partícula beta + ^{59}Co
(d) ^{24}Mg + neutrón → ______ + protón
(e) ^{131}Cs + ______ → ^{131}Xe

49. El nitrógeno 13 radiactivo tiene una vida media de 10 min. Después de una hora, ¿qué tanto de este isótopo queda en una muestra que originalmente contenía 96 mg?

50. La vida media del molibdeno 99 es de 67.0 h. ¿Qué cantidad de una muestra de 1.000 mg de ^{99}Mo queda después de 335 h? ¿Cuántas vidas medias transcurrieron?

51. Las células fósiles más antiguas conocidas forman un cúmulo biológico hallado en Sudáfrica. El fósil se ha fechado con la reacción

$$^{87}Rb \longrightarrow {}^{87}Sr + {}^{0}_{-1}e \qquad t_{1/2} = 4.9 \times 10^{10} \text{ a}$$

Si la relación entre la cantidad actual de ^{87}Rb y la cantidad original es de 0.951, calcule la edad de las células fósiles.

52. El cobalto 60 es un radioisótopo terapéutico que se utiliza para tratar el cáncer. Si una muestra de cobalto 60 se desintegra inicialmente a razón de 4.3×10^6 dps y después de 21.2 a esta actividad ha bajado a 2.6×10^5 dps, ¿qué vida media tiene el ^{60}Co?

53. Balancee las siguientes ecuaciones utilizadas en la síntesis de elementos transuránicos.

(a) ${}^{238}_{92}U + {}^{14}_{7}N \rightarrow$ ________ $+ 5\,{}^{1}_{0}n$
(b) ${}^{238}_{92}U +$ ________ $\rightarrow {}^{249}_{100}Fm + 5\,{}^{1}_{0}n$
(c) ${}^{253}_{99}Es +$ ________ $\rightarrow {}^{256}_{101}Md + {}^{1}_{0}n$
(d) ${}^{246}_{96}Cm +$ ________ $\rightarrow {}^{254}_{102}No + 4\,{}^{1}_{0}n$
(e) ${}^{252}_{98}Cf +$ ________ $\rightarrow {}^{257}_{103}Lr + 5\,{}^{1}_{0}n$

54. El 2 de diciembre de 1942 Enrico Fermi y otros operaron el primer reactor de fisión nuclear sostenible hecho por el hombre en el estadio de la University of Chicago. En junio de 1972 se descubrieron reactores de fisión naturales, que operaron hace miles de millones de años, en Oklo, Gabón. Actualmente, el uranio natural contiene 0.72% de ${}^{235}U$. ¿Hace cuántos años el uranio natural contenía 3.0% de ${}^{235}U$, suficiente para sostener un reactor natural? ($t_{1/2}$ del ${}^{235}U$ es de 7.04×10^8 a.)

Aplicación de conceptos

55. Si se usa un radioisótopo para diagnóstico (por ejemplo, para detectar cáncer), deberá desintegrarse por radiación gamma. En cambio, si su uso es terapéutico (por ejemplo, tratar cáncer), deberá desintegrarse por radiación alfa o beta. Explique por qué en términos de poder ionizante y poder de penetración.

56. Durante el incidente en Three Mile Island, la gente del centro de Pennsylvania se preocupó de que el estroncio 90 (un emisor beta) liberado por el reactor pudiera ser un peligro para la salud. ¿En qué parte del cuerpo se acumularía este isótopo? ¿Qué tipos de problemas podría causar?

57. Clasifique los isótopos ${}^{17}Ne$, ${}^{20}Ne$ y ${}^{23}Ne$ como estables o inestables. ¿Qué tipo de desintegración cabría esperar del o los isótopos inestables?

58. Se efectuó la siguiente demostración para ilustrar el concepto de reacción nuclear en cadena. Explique las conexiones entre la demostración y la reacción.

Se forman ochenta ratoneras en ocho filas de diez cada una. Cada ratonera tiene dos tapones de hule como carnada. Se lanza un pequeño ratón de plástico sobre una de las ratoneras, disparándola. Los tapones salen despedidos y disparan dos ratoneras. Esto continúa hasta que todas las ratoneras se disparan.

59. En general, los estudiantes no tienen problemas para entender que después de 8 h sólo quedan 1.5 g de una muestra de 24 g de un radioisótopo para el cual $t_{1/2} = 2$ h. Lo que no siempre entienden es a dónde se fueron los 22.5 g que desaparecieron. ¿Cómo explicaría esta desaparición a otro estudiante?

60. La química nuclear es un tema que hace surgir muchas cuestiones discutibles. Comente brevemente sus opiniones respecto a lo que sigue.
(a) Dos veces al año se permite al público en general visitar el Trinity Site en Alamogordo, Nuevo México, donde se probó la primera bomba atómica. Si tuviera oportunidad de hacerlo, ¿visitaría el sitio? Explique su respuesta.
(b) Ahora que la Guerra Fría terminó, ¿Estados Unidos debe mantener un arsenal de armas nucleares? Explique su respuesta.
(c) La FDA permite exportar toronjas (pomelos) irradiadas de Estados Unidos, pero no venderlas en ese país. ¿Es aceptable vender a otras naciones alimentos que no han sido aprobados para el consumo nacional? Explique su respuesta.

APÉNDICES

APÉNDICE A

Resolución de problemas

En este libro presentamos muchos ejemplos de resolución de problemas y muchos para practicar. Algunos son problemas numéricos que deben resolverse con cálculos matemáticos. Otros son conceptuales que deben resolverse aplicando un entendimiento de los principios de la química. En muchos casos es necesario utilizar conceptos químicos, para relacionar lo que sabemos acerca de la materia en la nanoescala con las propiedades de la materia en la macroescala. Los problemas incluidos aquí son representativos de los tipos que los químicos y otros científicos deben resolver constantemente para alcanzar sus metas, aunque nuestros problemas no suelen ser tan difíciles como los que se presentan en el mundo real.

La resolución de problemas no es una habilidad sencilla que pueda dominarse en unas cuantas horas de estudio o de práctica. Puesto que hay muchas clases diferentes de problemas y muchos tipos de personas que los resuelven, no existen reglas rígidas garantizadas para llevarnos a las soluciones. No obstante, las pautas generales que presentamos en este apéndice son útiles para atacar cualquier clase de problema y verificar si las respuestas son correctas. La habilidad para resolver problemas que el lector desarrolla en un curso de química como éste, puede aplicarse posteriormente a los problemas difíciles e importantes que podrían presentarse en la profesión, en su vida personal o en la sociedad en que vive.

Para ver con claridad un problema y hacer las preguntas apropiadas acerca de él, es necesario tener presente todos los principios de la química y de otras disciplinas afines. En muchos problemas de la vida real no se cuenta con suficiente información para llegar a una solución no ambigua; en tales casos, trate de buscar en manuales o estimar los datos que necesita y siga adelante, tomando nota de los supuestos que haga. A menudo la parte más difícil es decidir cuál principio o idea podría ser lo más útil para resolver el problema, y qué información se necesita. Hasta cierto punto esto puede ser cuestión de suerte o de casualidad. No obstante, como dijo Louis Pasteur: "En el campo de la observación, la casualidad sólo favorece a aquellas mentes que están preparadas." Cuanto más haya practicado, y más principios y datos pueda recordar, mayores posibilidades tendrá de resolver los problemas que enfrenta.

A.1 ESTRATEGIAS GENERALES PARA RESOLVER PROBLEMAS

1. **Defina el problema.** Repase cuidadosamente la información contenida en el problema. ¿Qué se nos pide encontrar? ¿Qué principios clave contiene? ¿Qué información necesitamos conocer para resolver el problema y cuál sólo se proporciona para situar la pregunta en un contexto? Organice la información para saber qué se necesita y ver las relaciones entre los datos conocidos. Trate de organizar la información en una tabla. Si se trata de información numérica, no olvide incluir las unidades correctas. ¿Puede visualizar la situación que se está considerando? Trate de dibujarla, incluyendo cualesquiera dimensiones pertinentes en el dibujo.
2. **Desarrolle un plan.** ¿Ha resuelto antes un problema de este tipo? Si reconoce que el problema nuevo es similar a otros que ya sabe resolver, podrá usar el mismo método que funcionó antes. Trate de razonar hacia atrás, a partir de las unidades

de lo que se está pidiendo. ¿Qué datos se necesitan para encontrar una respuesta en esas unidades?

¿Puede dividirse el problema en partes más pequeñas, cada una de las cuales se pueda resolver por separado para generar información que luego pueda reunirse para resolver el problema en conjunto? Cuando un problema puede dividirse en otros más sencillos, a menudo resulta útil escribir un plan que enumere los problemas más sencillos y el orden en que deben armarse para obtener una solución global. Muchos problemas importantes en la investigación química tienen que resolverse de esta manera. En los problemas de este libro por lo regular hemos proporcionado los datos numéricos necesarios, pero en el laboratorio la primera parte de un problema suele ser idear experimentos para obtener esos datos.

3. **Ejecute el plan.** Escriba cuidadosamente todos los pasos de un problema matemático, sin olvidar seguir la pista a las unidades. ¿Las unidades se cancelan para dar la respuesta en las unidades deseadas? No se salte los pasos. No los realice sólo mentalmente, excepto los más sencillos. Una vez que haya escrito los pasos de un problema matemático, verifique lo que escribió. ¿Está correcto todo? Los estudiantes a menudo dicen que tuvieron mal un problema porque "cometieron un error tonto". Su profesor —y los autores de libros de texto— también cometen errores. Casi siempre la razón es que no se toman el tiempo para escribir los pasos de un problema en forma clara y correcta. Al resolver un problema matemático, recuerde aplicar los principios del análisis dimensional (presentados en la sección 2.7 y que se repasan a continuación) y las cifras significativas (apéndice A.3).
4. **Verifique la respuesta para ver si es razonable.** Como comprobación final de la solución de cualquier problema, pregúntese si la respuesta es razonable: ¿Son correctas las unidades de una respuesta numérica? ¿Una respuesta numérica tiene una magnitud razonable? No sólo copie una respuesta de la calculadora sin pensar si tiene sentido.

Digamos que le piden convertir 100. yardas en metros. Utilizando análisis dimensional y algunos factores conocidos para convertir del sistema inglés al métrico, tenemos

$$100.\ \cancel{\text{yardas}} \times \frac{3\ \text{pies}}{1\ \cancel{\text{yarda}}} \times \frac{12\ \cancel{\text{pulg}}}{1\ \text{pie}} \times \frac{2.54\ \cancel{\text{cm}}}{1\ \cancel{\text{pulg}}} \times \frac{1\ \text{m}}{100\ \cancel{\text{cm}}} = 91.4\ \text{m}$$

Deberá reconocer que una distancia de 91.4 m puede ser correcta. Dado que un metro es un poco más largo que una yarda, 100 yardas deberán ser un poco menos que 100 m. En el primer paso, si dividió entre 3 en lugar de multiplicar por 3, la respuesta final será un poco más de 10 m. Esto equivale a sólo unos 30 pies, y sabemos que un campo de fútbol americano de 100 yardas es mucho más largo.

A.2 NÚMEROS, UNIDADES Y CANTIDADES

Muchos problemas científicos nos obligan a usar matemáticas para calcular un resultado o sacar una conclusión. Por tanto, es importante un conocimiento de las matemáticas y de su aplicación a la resolución de problemas. Sin embargo, en los trabajos matemáticos a menudo está ausente un aspecto de los cálculos científicos: la ciencia se ocupa de *mediciones* en las que una cantidad desconocida se compara con un estándar o una unidad de medición. Por ejemplo, utilizar una balanza para determinar la masa de un objeto significa comparar la masa del objeto con masas estándar, casi siempre en múltiplos o fracciones de un gramo; el resultado se informa como cierto número de gramos, digamos 4.357 g. *Tanto el número como la unidad son importantes.* Si el resultado hubiera sido 123.5 g, obviamente habría sido distinto, pero un resultado de 4.357 oz (onzas) también sería diferente, porque la unidad "onza" es diferente de la unidad "gramo". *Un resultado que describe la magnitud de una propiedad*, como 4.357 g, es

una **cantidad,** y la resolución de problemas químicos requiere calcular con cantidades. El hecho de que una cantidad sea grande o pequeña depende tanto de las unidades como del número; las dos cantidades 123.5 g y 4.357 oz representan la *misma* masa.

Una cantidad siempre se trata como si el número y las unidades se multiplicaran; es decir, 4.357 g se puede manejar matemáticamente como $4.357 \times g$. Si tenemos presente esta sencilla regla, los cálculos con cantidades seguirán las reglas normales del álgebra y la aritmética: $5\ g + 7\ g = (5 + 7) \times g = 12\ g$; o $6\ g \div 2\ g = (6\cancel{g})/(2\cancel{g}) = 3$. (Observe que en el segundo cálculo la unidad g aparece en el numerador y el denominador y se cancela, dejando sólo un número, 3.) Tratar las unidades como entidades algebraicas tiene la ventaja de que, si un cálculo se plantea correctamente, *las unidades se cancelarán o multiplicarán de modo que el resultado final tenga las unidades apropiadas*. Por ejemplo, si mide el tamaño de una hoja de papel y determina que tiene 8.5 pulg por 11 pulg, el área A de la hoja podría calcularse como $A = l \times w = 11\ \text{pulg} \times 8.5\ \text{pulg} = 94\ \text{pulg}^2$, o 94 pulgadas cuadradas. Si un cálculo se plantea incorrectamente, las unidades del resultado serán incorrectas. Utilizar unidades para verificar si un cálculo se planteó correctamente se denomina **análisis dimensional.**

Esta idea de usar álgebra con las unidades igual que con los números es útil en todo tipo de situaciones. Por ejemplo, suponga que está organizando una fiesta para unos amigos a los que les gusta la pizza. Una pizza grande consiste en 12 tajadas y cuesta $10.75. Usted piensa que necesitará 36 tajadas y quiere saber cuánto tendrá que gastar. Una estrategia para resolver este problema es determinar primero cuántas pizzas necesita y luego calcular el costo en dólares. Esta solución podría representarse así:

$$\text{Tajadas} \xrightarrow[\text{paso 1}]{\text{tajadas por pizza}} \text{pizzas} \xrightarrow[\text{paso 2}]{\text{dólares por pizza}} \text{dólares}$$

Paso 1. Determine el número de pizzas que requiere dividiendo el número de tajadas entre el número de tajadas por pizza, para convertir las "unidades" de tajadas en "unidades" de pizzas:

$$\text{Número de pizzas} = 36\ \cancel{\text{tajadas}} \left(\frac{1\ \text{pizza}}{12\ \cancel{\text{tajadas}}}\right) = 3\ \text{pizzas}$$

En términos estrictos, tajadas y pizzas no son unidades en el mismo sentido que un gramo es una unidad; no obstante, rotular las cosas de este modo a menudo ayuda a tener presente a qué se refiere un número: pizzas, tajadas o dólares, en este caso.

Observe que si hubiera multiplicado el número de tajadas por el número de tajadas por pizza, el resultado habría estado en pizza × tajadas^2, que no tiene sentido. En otras palabras, las unidades indican si la multiplicación o la división es lo apropiado.

Paso 2. Obtenga el costo total multiplicando el costo por pizza por el número de pizzas que necesita, para convertir las "unidades" de pizzas en "unidades" de dólares:

$$\text{Precio total} = 3\ \cancel{\text{pizzas}} \left(\$10.75/1\ \cancel{\text{pizza}}\right) = \$32.25$$

Observe que en cada paso multiplicó por un factor que permitió a las unidades iniciales cancelarse algebraicamente para dar la respuesta en la unidad deseada. Un factor como (1 pizza/12 tajadas) o ($10.75/pizza) se llama **factor de proporcionalidad.** Este nombre indica que proviene de una proporción. Por ejemplo, en el problema de la pizza podríamos establecer la proporción:

$$\frac{x\ \text{pizzas}}{36\ \text{tajadas}} = \frac{1\ \text{pizza}}{12\ \text{tajadas}} \quad \text{o} \quad x\ \text{pizzas} = 36\ \cancel{\text{tajadas}} \left(\frac{1\ \text{pizza}}{12\ \cancel{\text{tajadas}}}\right) = 3\ \text{pizzas}$$

Un factor de proporcionalidad como (1 pizza/12 tajadas) también se llama **factor de conversión,** lo que indica que convierte un tipo de unidad en otro; en este caso, la unidad "tajadas" se convierte en la unidad "pizzas".

Muchos problemas científicos ordinarios comprenden la proporcionalidad. Por ejemplo, cuanto mayor es el volumen de una sustancia sólida o líquida, mayor es su masa. Cuando el volumen es cero, la masa también es cero. Estos hechos indican que la masa, m, es directamente proporcional al volumen, V, o, simbólicamente,

$$m \propto V$$

donde el símbolo $\propto$ significa "es proporcional a". Siempre que una proporción se expresa de este modo, también se puede expresar como igualdad utilizando una constante de proporcionalidad; por ejemplo,

$$m = d \times V$$

En este caso la constante de proporcionalidad, d, se denomina densidad de la sustancia. Esta ecuación encarna la definición de densidad como masa por unidad de volumen, ya que puede reacomodarse algebraicamente así:

$$d = \frac{m}{V}$$

Al igual que en cualquier ecuación algebraica en la que intervienen tres variables, es posible calcular cualquiera de las tres cantidades, m, V o d, siempre que se conozcan las otras dos. Si se quiere la densidad, basta con usar la definición de masa por unidad de volumen; si se quiere calcular la masa o el volumen, la densidad puede usarse como factor de proporcionalidad.

Suponga que va a comprar 1 tonelada de grava y quiere saber qué tamaño debe tener como mínimo el espacio donde la va a almacenar. Conoce la masa de grava y quiere determinar el volumen del espacio; esto significa que la densidad sería útil. Si la grava es primordialmente piedra caliza, puede suponerse que su densidad es más o menos la misma que la de la piedra caliza, que se da en tablas. La piedra caliza tiene la fórmula química $CaCO_3$ y su densidad es de 2.7 kg/L. Sin embargo, estas unidades de masa son diferentes de aquéllas en que se nos dio la masa de grava, tons. Por tanto, necesitamos recordar o buscar en tablas la masa de 1 ton (2000 libras, lb) y el hecho de que hay 2.20 lb en un kg. Esto nos proporciona suficiente información para calcular el volumen requerido.

Paso 1. Determine cuántos kilogramos de grava hay en 1 tonelada.

$$m_{\text{grava}} = 1 \text{ ton} = 2000 \text{ lb} = 2000 \cancel{\text{lb}} \left(\frac{1 \text{ kg}}{2.20 \cancel{\text{lb}}} \right) = 909 \text{ kg}$$

El hecho de que hay 2.20 lb en 1 kg implica comprender dos factores de proporcionalidad: (2.20 lb/1 kg) y (1 kg/2.20 lb). Usamos el segundo porque hace que se cancelen debidamente las unidades.

Paso 2. Use la densidad para calcular el volumen de 909 kg de grava.

$$V_{\text{grava}} = \frac{m_{\text{grava}}}{d_{\text{grava}}} = \frac{909 \text{ kg}}{2.7 \text{ kg/L}} = 909 \cancel{\text{kg}} \left(\frac{1 \text{ L}}{2.7 \cancel{\text{kg}}} \right) = 340 \text{ L}$$

En este paso usamos la definición de densidad, despejamos algebraicamente la masa, sustituimos las dos cantidades conocidas en la ecuación, y calculamos el resultado. Sin embargo, es más rápido recordar simplemente que la masa y el volumen están relacionados por un factor de proporcionalidad llamado densidad, y usar las unidades de las cantidades para decidir si se debe multiplicar por el factor o dividir entre él. En este caso dividimos masa entre densidad porque las unidades kilogramos se cancelan y dejan un resultado en litros, que es una unidad de volumen.

Sin embargo, el litro no es la unidad de volumen más apropiada para este problema, porque no tiene una relación clara con lo que queremos saber: el tamaño que debe tener el espacio. Un litro tiene más o menos el mismo volumen que un cuarto

de galón, pero sea que estemos familiarizados con litros o con cuartos, no es fácil visualizar 300 de ellos. Convirtamos estas unidades en algo que podamos entender mejor. Un litro es un volumen igual a un cubo cuyo lado mide un décimo de metro (1 dm); es decir, un litro es 1 dm^3. Por consiguiente,

$$340\text{ L} = 340\text{ L}\left(\frac{1\text{ dm}^3}{1\text{ L}}\right)\left(\frac{1\text{ m}}{10\text{ dm}}\right)^3 = 340\,\cancel{\text{dm}^3}\left(\frac{1\text{ m}^3}{1000\,\cancel{\text{dm}^3}}\right) = 0.34\text{ m}^3$$

Así, el espacio tendría que tener un volumen de aproximadamente un tercio de metro cúbico; es decir, podría tener un metro de largo, un metro de ancho y más o menos un tercio de metro de altura, y en él cabría la tonelada de grava.

Este ejemplo tiene otro aspecto importante. No necesitamos conocer el volumen del espacio con mucha precisión, porque un pequeño error no es importante; podría implicar conseguir un poco más de la madera necesaria para formar una caja, o no hacerla lo bastante grande y tener un pequeño derrame de grava, pero no es cuestión de vida o muerte. En otros casos, como calcular la cantidad de combustible necesaria para poner un transbordador espacial en órbita, un error de unos cuantos puntos porcentuales sí podría ser cuestión de vida o muerte. Dado que es importante saber qué tan precisos son los datos, y poder evaluar la importancia de la precisión, los resultados científicos casi siempre indican la precisión. La forma más sencilla de hacerlo es utilizando cifras significativas.

A.3 CIFRAS SIGNIFICATIVAS

La **precisión** de una medición indica qué tan bien concuerdan varias determinaciones de la misma cantidad. La precisión se ilustra con los resultados de lanzar dardos a un blanco (Figura A.1). En la parte (a) los dardos están dispersos por todo el tablero; al parecer, el lanzador no es muy hábil (o lanzó los dardos desde muy lejos) y la precisión de su colocación en el tablero es baja. En la figura A.1b todos los dardos están muy juntos, lo que indica mucha mejor reproducibilidad por parte del lanzador, es decir, mayor precisión. Además, todos los dardos quedaron muy cerca del centro; describimos esto diciendo que el lanzador fue muy **exacto:** el promedio de todos los lanzamientos está muy cercano a la posición aceptada, a saber, el centro del blanco. La figura A.1c ilustra que es posible ser precisos sin ser exactos: el lanzador de dardos falló consistentemente en dar en el blanco, aunque todos los dardos están muy

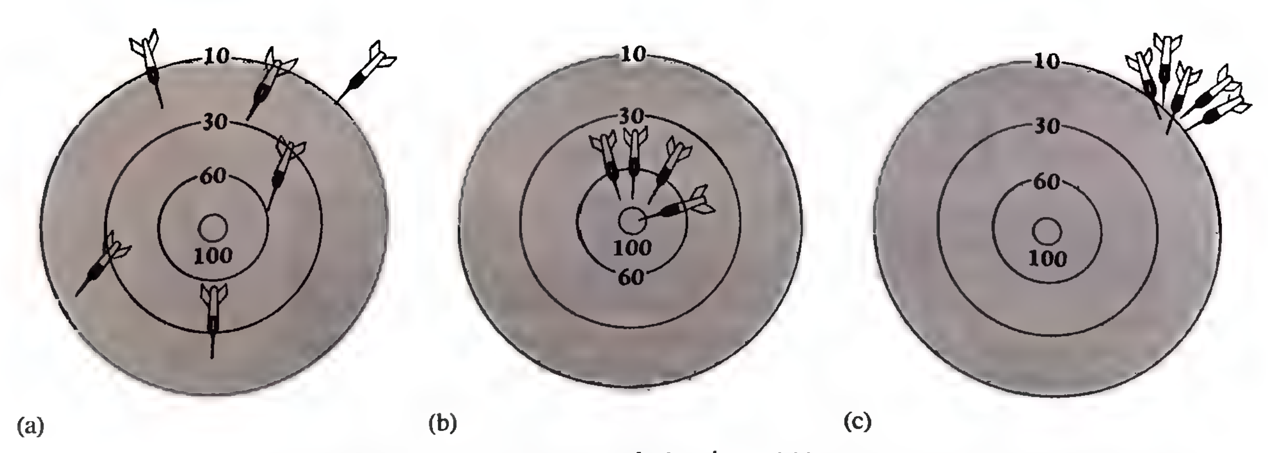


Figura A.1 Precisión y exactitud: a) mala precisión; b) buena precisión y buena exactitud; c) buena precisión y mala exactitud.

juntos alrededor de un punto equivocado del tablero. Este tercer caso es como un experimento que tiene algún defecto (sea en su diseño o en un dispositivo medidor) que hace que todos los resultados difieran del valor correcto en la misma cantidad.

En el laboratorio intentamos diseñar experimentos a modo de obtener la mayor exactitud posible. Como verificación adicional de la exactitud, casi siempre se comparan los resultados entre varios laboratorios para poder detectar cualquier falla en el diseño experimental o en las mediciones. Para cada experimento individual, por lo regular se efectúan varias mediciones y se determina su precisión. Casi siempre, una mejor precisión se considera indicativa de una mejor técnica experimental, y es necesario conocer la precisión para poder comparar los resultados de diferentes experimentadores. Si dos experimentadores distintos tienen resultados como los de la figura A.1a, sus valores promedio podrían diferir mucho antes de poder decir que sus resultados no concuerdan dentro del margen del error experimental.

En casi todos los experimentos hay que realizar varias clases distintas de mediciones, y algunas pueden efectuarse con mayor precisión que otras. Es obvio que *un resultado calculado no puede ser más preciso que el dato menos preciso que haya intervenido en el cálculo.* Aquí es donde intervienen las reglas de *cifras significativas.* En el ejemplo anterior describimos la cantidad de grava como "1 ton". Normalmente la grava se mide pesando un camión vacío, colocando algo de grava en él, pesándolo otra vez y restando al peso del camión más la grava, el peso del camión. La cantidad de grava no se ajusta si hay un poco de más o de menos, porque sería mucho problema. Podríamos tener 2200 lb o 1800 lb, aunque pedimos 1 ton (2000 lb). En términos de cifras significativas, esto se expresaría como 2.0×10^3 lb.

Decimos que la cantidad 2.0×10^3 lb tiene dos cifras significativas; designa una cantidad en la que el 2 se considera exactamente correcto pero el 0 no se conoce con precisión. (En este caso el número podría ser tan grande como 2.2 o tan pequeño como 1.8, así que el 0 obviamente no es correcto con exactitud.) En general, en un número que representa una medición científica, se supone que el último dígito de la derecha es inexacto, pero todos los demás dígitos a la izquierda son exactos. Al realizar cálculos con números de este tipo, es preciso obedecer algunas sencillas reglas para que los resultados reflejen la precisión de todas las mediciones que intervienen en los cálculos. He aquí las reglas:

Regla 1. Para determinar el número de cifras significativas de una medición, lea el número de izquierda a derecha y cuente todos los dígitos, comenzando por el primer dígito *distinto* de cero.

Ejemplo	**Número de cifras significativas**
1.23 g	3
0.00123 g	3; los ceros a la *izquierda* del 1 simplemente ubican el punto decimal. Para evitar confusiones, escriba los números de este tipo en notación científica; $0.00123 = 1.23 \times 10^{-3}$.
2.0 g y 0.020 g	2; ambos tienen dos dígitos significativos. Si un número es mayor que 1, *todos los ceros a la derecha del punto decimal son significativos.* Si un número es menor que 1, sólo los ceros a la derecha del primer dígito significativo son significativos.
100 g	1; en números que no tienen punto decimal, los ceros a la derecha podrían ser o no significativos. Para eliminar una posible confusión, la práctica que se sigue en este libro es incluir un punto decimal si los ceros son significativos. Así, 100. tiene tres dígitos significativos,

En un número escrito en notación científica, todos los dígitos son significativos.

Ejemplo	Número de cifras significativas
	mientras que 100 sólo tiene uno. Como alternativa, podemos escribirlo en notación científica como 1.00×10^2 (tres dígitos significativos) o como 1×10^2 (un dígito significativo). En un número escrito en notación científica todos los dígitos son significativos.
100 cm/m	Número infinito de cifras significativas, porque es una cantidad definida.
$\pi = 3.1415926 \ldots$	El valor de π se conoce con más cifras significativas que cualquier otro dato que llegará a usar en un cálculo.

El número π ya se conoce hasta 1,011,196,691 dígitos. Es dudoso que llegue o necesitar tal exactitud en este curso (o en su vida).

Regla 2. Al sumar o restar, el número de posiciones decimales de la respuesta debe ser igual al número de posiciones decimales del número que tiene *menos* posiciones.

0.12	2 cifras significativas	2 posiciones decimales
1.6	2 cifras significativas	1 posición decimal
10.976	5 cifras significativas	3 posiciones decimales
12.696		

Esta respuesta debe informarse como 12.7 (un número con una posición decimal) porque 1.6 sólo tiene una posición decimal.

Regla 3. Al multiplicar o dividir, el número de cifras significativas de la respuesta debe ser el mismo que en la cantidad que tiene *menos* cifras significativas.

$$\frac{0.01208}{0.0236} = 0.512 \text{ o, en notación científica, } 5.12 \times 10^{-1}$$

Puesto que 0.0236 sólo tiene tres cifras significativas, mientras que 0.01208 tiene cuatro, la respuesta se limita a tres cifras significativas.

Regla 4. Cuando una cantidad se redondea (se reduce el número de cifras significativas), el último dígito retenido se incrementa en 1 sólo si el dígito que sigue es 5 o mayor.*

Número completo	Número redondeado a tres cifras significativas
12.696	12.7
16.249	16.2
18.35	18.4
18.351	18.4

Una última advertencia respecto a las cifras significativas en los cálculos. Si resuelve problemas con una calculadora de bolsillo, debe realizar el cálculo utilizando todos los dígitos permitidos por la calculadora, y redondear sólo el resultado final. Redondear en cálculos intermedios puede introducir errores. Si sus respuestas no coinciden exactamente con las que se dan en los apéndices del libro, ésta podría ser una razón.

Consideremos ahora un problema que tiene importancia práctica y en la que aplicaremos todas estas reglas. Suponga que descubre que niños pequeños están comien-

*A veces se emplea una modificación de esta regla con el fin de reducir la acumulación de errores de redondeo. Si el dígito que sigue a la última cifra significativa permitida es *exactamente* 5 (sin dígitos que le sigan, o si todos los dígitos que le siguen son ceros), entonces (a) incremente la última cifra significativa en 1 si es *impar* o (b) no modifique la última cifra significativa si es *par*. Así, tanto 18.35 como 18.45 se redondean a 18.4.

do hojuelas de pintura que se desprenden de la pared de una casa vieja. La pintura contiene 200. ppm de plomo (200. mg de Pb por kg de pintura). Suponga que un niño come cinco hojuelas. ¿Qué tanto plomo ingirió el niño por la pintura?

Tal como está planteado, este problema no incluye suficiente información para obtener una respuesta; no obstante, podemos hacer algunos supuestos razonables que pueden dar pie a experimentos que nos podrían proporcionar la información necesaria. El enunciado no dice qué tan grandes son las hojuelas de pintura. Supongamos que miden 1.0 cm por 1.0 cm, así que el área es de 1.0 cm^2. Entonces, comer cinco hojuelas implica comer 5.0 cm^2 de pintura. (Este supuesto podría hacerse más exacto midiendo hojuelas similares del mismo sitio.) Puesto que la concentración de plomo se informa en unidades de masa de plomo por masa de pintura, necesitamos conocer la masa de 5.0 cm^2 de pintura. Esto podría determinarse midiendo el área de varias hojuelas de pintura y determinando la masa de cada una. Suponga que los resultados de tales mediciones son

Lo unidod ppm significo "portes por millón". Si una sustancio está presente en uno concentración de 1 ppm, hay un gromo de la sustancia en 1 millón de gramos de muestro.

Masa de la hojuela (mg)	Área de la hoja (cm^2)	Masa por unidad de área (mg/cm^2)
29.6	2.34	12.65
21.9	1.73	12.66
23.6	1.86	12.69

$$\text{Masa promedio por unidad de área} = \frac{(12.65 + 12.66 + 12.69)\ \text{mg/cm}^2}{3}$$

$$= 12.67\ \text{mg/cm}^3 = 12.7\ \text{mg/cm}^2$$

El promedio se redondeó a tres cifras significativas porque cada cantidad experimental tiene tres cifras significativas. (Observe que en los cálculos intermedios se conservaron más de tres cifras significativas para no perder precisión.) Ahora podemos utilizar esta información para calcular qué tanto plomo consumió el niño.

$$m_{\text{pintura}} = 5.0\ \cancel{\text{cm}^2}\ \text{de pintura}\left(\frac{12.67\ \cancel{\text{mg}}\ \text{de pintura}}{\cancel{\text{cm}^2}}\right)\left(\frac{1\ \cancel{\text{g}}}{1000\ \cancel{\text{mg}}}\right)\left(\frac{1\ \text{kg}}{1000\ \cancel{\text{g}}}\right)$$

$$= 6.335 \times 10^{-5}\ \text{kg de pintura}$$

$$m_{\text{Pb}} = 6.335 \times 10^{-5}\ \cancel{\text{kg de pintura}}\left(\frac{200.\ \text{mg Pb}}{1\ \cancel{\text{kg de pintura}}}\right) = 1.267 \times 10^{-2}\ \text{mg de Pb}$$

$$= 0.013\ \text{mg de Pb}$$

Observe que el resultado final se redondeó a dos cifras significativas porque sólo había dos cifras significativas en el área inicial de la hojuela de pintura. Sin embargo, esta precisión es más que suficiente para determinar si es probable que esta cantidad de pintura sea perjudicial para el niño.

Los métodos de resolución de problemas que presentamos aquí se han desarrollado a lo largo de muchos años y son una buena forma de seguir la pista a la precisión de los resultados, las unidades de esos resultados y lo correcto de los cálculos. Estos métodos no son la única forma de lograr esos objetivos, pero funcionan bien. Le recomendamos incluir las unidades en todos los cálculos y verificar que se cancelen debidamente. También es importante no exagerar la precisión de los resultados conservando demasiadas cifras significativas. Después de resolver una gran cantidad de problemas, deberá desarrollar sus habilidades hasta que se conviertan en algo instintivo y pueda aplicarlas sin pensar en los mecanismos. Esto le permitirá dedicar toda su energía mental a la lógica de la solución de un problema.

A P É N D I C E B

Algunas operaciones matemáticas

Los conocimientos de matemáticas que se requieren en este curso introductorio son conocimientos básicos de álgebra así como de (a) notación exponencial o científica, (b) logaritmos y (c) ecuaciones cuadráticas. En este apéndice repasaremos estos tres últimos temas.

B.1 CALCULADORAS ELECTRÓNICAS

Las instrucciones para el uso de calculadoras en esta sección corresponden a calculadoras que emplean lógica "algebraica". Este tipo de calculadoras es el que más comúnmente emplean los estudiantes de cursos introductorios. Si la calculadora emplea lógica RPN (como las fabricadas por Hewlett-Packard), los procedimientos serán ligeramente distintos.

La aparición de calculadoras electrónicas de bajo costo ha facilitado mucho realizar cálculos en química básica. Le recomendamos adquirir una calculadora capaz de realizar cálculos en notación científica, que maneje logaritmos tanto base 10 como naturales, y pueda elevar cualquier número a cualquier potencia y sacar cualquier raíz de cualquier número. En las explicaciones que siguen, indicaremos en general cómo usar tales funciones de su calculadora.

Aunque las calculadoras electrónicas han simplificado considerablemente los cálculos, también nos han obligado a fijarnos otra vez en las cifras significativas. Una calculadora maneja fácilmente ocho o más cifras significativas, pero los datos de laboratorio reales nunca se conocen con tanta exactitud. Por ello, le recomendamos repasar el apéndice A en lo tocante al manejo de números.

B.2 NOTACIÓN EXPONENCIAL O CIENTÍFICA

En notación exponencial o científica un número se expresa como un producto de dos números: $N \times 10^n$. El primer número, N, se llama *término de dígitos* y es un número entre 1 y 10. El segundo número, 10^n, el *término exponencial*, es una potencia entera de 10. Por ejemplo, 1234 se escribiría en notación científica como 1.234×10^3, o 1.234 multiplicado por 10 tres veces.

$$1234 = 1.234 \times 10^1 \times 10^1 \times 10^1 = 1.234 \times 10^3$$

Por otra parte, un número menor que 1, como 0.01234, se escribiría como 1.234×10^{-2}. Esta notación nos dice que 1.234 se debe dividir dos veces entre 10 para obtener 0.01234.

$$0.01234 = \frac{1.234}{10^1 \times 10^1} = 1.234 \times 10^{-1} \times 10^{-1} = 1.234 \times 10^{-2}$$

He aquí otros ejemplos de notación científica:

$10000 = 1 \times 10^4$
$1000 = 1 \times 10^3$
$100 = 1 \times 10^2$
$10 = 1 \times 10^1$
$1 = 1 \times 10^0$

$1/10 = 1 \times 10^{-1}$
$1/100 = 1 \times 10^{-2}$

$12345 = 1.2345 \times 10^4$
$1234 = 1.234 \times 10^3$
$123 = 1.23 \times 10^2$
$12 = 1.2 \times 10^1$
(cualquier número elevado a la potencia cero = 1)
$0.12 = 1.2 \times 10^{-1}$
$0.012 = 1.2 \times 10^{-2}$

$$1/1000 = 1 \times 10^{-3} \qquad 0.0012 = 1.2 \times 10^{-3}$$
$$1/10000 = 1 \times 10^{-4} \qquad 0.00012 = 1.2 \times 10^{-4}$$

Al convertir un número a notación científica, recuerde que el exponente n es positivo si el número es mayor que 1, y negativo si el número es menor que 1. El valor de n es el número de posiciones decimales que debemos desplazar el punto decimal para obtener el número en notación científica.

$$1\,2\,3\,4\,5. = 1.2345 \times 10^{4}$$

Punto decimal desplazado 4 posiciones a la izquierda. Por tanto, n es positivo e igual a 4.

$$0.0\,0\,1\,2 = 1.2 \times 10^{-3}$$

Punto decimal desplazado 3 posiciones a la derecha. Por tanto, n es negativo e igual a 3.

Si quiere convertir un número en notación científica a la forma ordinaria, basta con invertir el procedimiento anterior.

$$6\,.\,2\,7\,3 \times 10^{2} = 627.3$$

Punto decimal desplazado 2 posiciones a la derecha, ya que n es positivo e igual a 2.

$$0\,0\,6.273 \times 10^{-3} = 0.006273$$

Punto decimal desplazado 3 posiciones a la izquierda, ya que n es negativo e igual a 3.

Hay dos últimos aspectos de la notación científica que debemos señalar. Primero, si está acostumbrado a trabajar con computadoras tal vez tenga la costumbre de escribir un número como 1.23×10^{3} como 1.23E3, o 6.45×10^{-5} como 6.45E-5. Segundo, algunas calculadoras electrónicas permiten convertir los números fácilmente a notación científica. Si tiene una calculadora así, puede cambiar un número presentado en la forma ordinaria a notación científica con sólo oprimir la tecla EE o EXP y luego la tecla " = ".

1. Suma y resta de números

Al sumar o restar dos números, primero hay que convertirlos a la misma potencia de 10. Luego se suman o restan los términos de dígitos, según sea apropiado.

$$\begin{aligned}(1.234 \times 10^{-3}) + (5.623 \times 10^{-2}) &= (0.1234 \times 10^{-2}) + (5.623 \times 10^{-2})\\ &= 5.746 \times 10^{-2}\\ (6.52 \times 10^{2}) - (1.56 \times 10^{3}) &= (6.52 \times 10^{2}) - (15.6 \times 10^{2})\\ &= -9.1 \times 10^{2}\end{aligned}$$

2. Multiplicación

Los términos de dígitos se multiplican de la forma acostumbrada, y los exponentes se suman algebraicamente. El resultado se expresa con un término de dígitos que sólo tenga un dígito distinto de cero a la izquierda del punto decimal.

$$\begin{aligned}(1.23 \times 10^{3})(7.60 \times 10^{2}) &= (1.23)(7.60) \times 10^{3+2}\\ &= 9.35 \times 10^{5}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}(6.02 \times 10^{23})(2.32 \times 10^{-2}) &= (6.02)(2.32) \times 10^{23-2}\\ &= 13.966 \times 10^{21}\\ &= 1.40 \times 10^{22} \text{ (respuesta con 3 cifras significativas)}\end{aligned}$$

3. División

Los términos de dígitos se dividen de la forma acostumbrada, y los exponentes se restan algebraicamente. El cociente se escribe con un dígito distinto de cero a la izquierda del punto decimal del término de dígitos.

$$\frac{7.60 \times 10^3}{1.23 \times 10^2} = \frac{7.60}{1.23} \times 10^{3-2} = 6.18 \times 10^1$$

$$\frac{6.02 \times 10^{23}}{9.10 \times 10^{-2}} = \frac{6.02}{9.10} \times 10^{(23)-(-2)} = 0.662 \times 10^{25} = 6.62 \times 10^{24}$$

4. Potencias de números exponenciales

Al elevar a una potencia un número en notación exponencial, el término de dígitos se trata de la forma acostumbrada, y el exponente se multiplica por el número que indica la potencia.

$$(1.25 \times 10^3)^2 = (1.25)^2 \times 10^{3\times 2}$$
$$= 1.5625 \times 10^6 = 1.56 \times 10^6$$

$$(5.6 \times 10^{-10})^3 = (5.6)^3 \times 10^{(-10)\times 3}$$
$$= 175.6 \times 10^{-30} = 1.8 \times 10^{-28}$$

Las calculadoras electrónicas casi siempre tienen dos métodos para elevar un número a una potencia. Para elevar el número al cuadrado, introduzca el número y oprima la tecla "x^2". Para elevar un número a cualquier potencia, utilice la tecla "y^x". Por ejemplo, para elevar 1.42×10^2 a la cuarta potencia,

(a) introduzca 1.41×10^2
(b) oprima "y^x"
(c) introduzca 4 (deberá aparecer en la pantalla)
(d) oprima " = "; aparecerá $4.0658 \ldots \times 10^8$ en la pantalla. (El número de dígitos dependerá de la calculadora empleada.)

Como paso final, exprese el número con la cantidad correcta de cifras significativas (4.07×10^8 en este caso).

5. Raíces de números exponenciales

A menos que use una calculadora electrónica, primero deberá expresar el número en una forma en la que el exponencial se pueda dividir exactamente entre la raíz. La raíz del término de dígitos se calcula de la forma acostumbrada, y el exponente se divide entre la raíz deseada.

$$\sqrt{3.6 \times 10^7} = \sqrt{36 \times 10^6} = \sqrt{36} \times \sqrt{10^6} = 6.0 \times 10^3$$
$$\sqrt[3]{2.1 \times 10^{-7}} = \sqrt[3]{210 \times 10^{-9}} = \sqrt[3]{210} \times \sqrt[3]{10^{-9}} = 5.9 \times 10^{-3}$$

Para sacar una raíz cuadrada en una calculadora electrónica, introduzca el número y luego oprima la tecla "$\sqrt{x}$". Si necesita obtener una raíz superior de un número, como la raíz cuarta de 5.6×10^{-10},

(a) introduzca el número
(b) oprima la tecla "$\sqrt[x]{y}$". (En casi todas las calculadoras lo que se hac
es oprimir "2ndF" y luego "$\sqrt[x]{y}$". O bien, se oprime "INV" y
(c) introduzca la raíz deseada, 4 en este caso
(d) oprima "=". La respuesta en este caso es 4.8646

Un procedimiento general para calcular cualquier raíz es utilizar la tecla "y^x". En el caso de una raíz cuadrada, x es 0.5 (o 1/2), y es 0.33 (o 1/3) para una raíz cúbica, 0.25 (o 1/4) para una raíz cuarta, etcétera.

B.3 LOGARITMOS

En este texto se emplean dos tipos de logaritmos: (a) logaritmos comunes (se abrevian log), cuya base es 10 y (b) logaritmos naturales (se abrevian ln), cuya base es e (= 2.71828).

$$\log x = n \qquad \text{donde } x = 10^n$$
$$\ln x = m \qquad \text{donde } x = e^m$$

Casi todas las ecuaciones en química y física se dedujeron en logaritmos naturales o base e, y seguimos esa práctica en el presente texto. La relación entre log y ln es

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Excepto por las diferentes bases, los dos logaritmos se usan del mismo modo. Lo que sigue es en buena parte una descripción del uso de los logaritmos comunes.

Un logaritmo común es la potencia a la que hay que elevar 10 para obtener el número. Por ejemplo, el log de 100 es 2, porque es preciso elevar 10 a la segunda potencia para obtener 100. Otros ejemplos son

$$\begin{aligned}
\log 1000 &= \log (10^3) = 3\\
\log 10 &= \log (10^1) = 1\\
\log 1 &= \log (10^0) = 0\\
\log 1/10 &= \log (10^{-1}) = -1\\
\log 1/10000 &= \log (10^{-4}) = -4
\end{aligned}$$

Para obtener el logaritmo común de un número distinto de una potencia sencilla de 10, hay que recurrir a una tabla de logaritmos o a una calculadora electrónica. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}
\log 2.10 &= 0.3222, \text{ que significa que } 10^{0.3222} = 2.10\\
\log 5.16 &= 0.7126, \text{ que significa que } 10^{0.7126} = 5.16\\
\log 3.125 &= 0.49485, \text{ que significa que } 10^{0.49485} = 3.125
\end{aligned}$$

Para comprobar esto en su calculadora, introduzca el número y luego oprima la tecla "log". Al utilizar una tabla de logaritmos, el log de los dos primeros números anteriores se puede leer directamente de la tabla. En cambio, el log del tercer número (3.125) debe interpolarse. Es decir, 3.125 está a la mitad del camino entre 3.12 y 3.13, así que el log está a la mitad del camino entre 0.4942 y 0.4955.

Para obtener el logaritmo natural, ln, de los números anteriores, utilice una calculadora que tenga esta función. Introduzca cada número y oprima "ln".

$$\begin{aligned}
\ln 2.10 &= 0.7419, \text{ que significa que } e^{0.7419} = 2.10\\
\ln 5.16 &= 1.6409, \text{ que significa que } e^{1.6409} = 5.16
\end{aligned}$$

Para obtener el logaritmo común de un número mayor que 10 o menor que 1 con una tabla de logaritmos, exprese primero el número en notación científica. Luego obtenga el logaritmo de cada parte del número y sume los logs. Por ejemplo,

$$\begin{aligned}
\log 241 &= \log (2.41 \times 10^2) = \log 2.41 + \log 10^2\\
&= 0.382 + 2 = 2.382
\end{aligned}$$

$$\log 0.00573 = \log (5.73 \times 10^{-3}) = \log 5.73 + \log 10^{-3}$$
$$= 0.758 + (-3) = -2.242$$

LOGARITMOS Y NOMENCLATURA: El número a la izquierda del punto decimal en un logaritmo se llama **característica,** y el número a la derecha del punto decimal es la **mantisa.**

Cifras significativas y logaritmos Observe que la mantisa tiene tantas cifras significativas como el número cuyo logaritmo se obtuvo. (Esta regla no se siguió estrictamente sino hasta los últimos dos ejemplos, a fin de poder ver más claramente el resultado que se obtiene con una calculadora o una tabla.)

Obtención de antilogaritmos Si le dan el logaritmo de un número y usted obtiene el número original, habrá obtenido el "antilogaritmo", o "antilog" del número. En las calculadoras electrónicas hay dos procedimientos comunes para hacer esto:

Procedimiento A	**Procedimiento B**
(a) introduzca el log o ln	(a) introduzca el log o ln
(b) oprima 2ndF	(b) oprima INV
(c) oprima 10^x o e^x	(c) oprima log o ln x

Pruebe uno o el otro de estos procedimientos con los siguientes ejemplos:

1. Recuerde que $\log x = n$, donde $x = 10^n$. En este caso $n = 5.234$. Introduzca ese número en la calculadora y obtenga el valor de 10^n, el antilog. En este caso,

$$10^{5.234} = 10^{0.234} \times 10^5 = 1.71 \times 10^5$$

Observe que la característica (5) fija el punto decimal; es la potencia de 10 en la forma exponencial. La mantisa (0.234) da el valor del número x. Por tanto, si utiliza una tabla de logaritmos para encontrar x, sólo tiene que buscar 0.234 en la tabla y ver que corresponde a 1.71.

2. Encuentre el número cuyo log es -3.456.

$$10^{-3.456} = 10^{0.544} \times 10^{-4} = 3.50 \times 10^{-4}$$

Observe aquí que -3.456 se debe expresar como la suma de -4 y $+0.544$.

Operaciones matemáticas empleando logaritmos Dado que los logaritmos son exponentes, las operaciones con ellos siguen las mismas reglas que las operaciones con exponentes. Así, podemos multiplicar dos números sumando sus logaritmos.

$$\log xy = \log x + \log y$$

Por ejemplo, multiplicamos 563 por 125 sumando sus logaritmos y obteniendo el antilogaritmo del resultado.

$$\log 563 = 2.751$$
$$\log 125 = 2.097$$
$$\log xy = 2.751 + 2.097 = 4.848$$
$$xy = 10^{4.848} = 10^4 \times 10^{0.848} = 7.05 \times 10^4$$

Un número (x) se puede dividir entre otro (y) restando sus logaritmos.

$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y$$

Por ejemplo, para dividir 125 entre 742,

$$\log 125 = 2.097$$
$$\log 742 = 2.870$$
$$\log x/y = 2.097 - 2.870 = -0.773$$
$$x/y = 10^{-0.773} = 10^{0.227} \times 10^{-1} = 1.69 \times 10^{-1}$$

De forma similar podemos calcular potencias y raíces empleando logaritmos.

$$\log x^y = y(\log x)$$

$$\log \sqrt[y]{x} = \log x^{1/y} = \frac{1}{y} \log x$$

Por ejemplo, calcule la cuarta potencia de 5.23. Primero calculamos el log de 5.23 y luego lo multiplicamos por 4. El resultado, 2.874, es el log de la respuesta. Por tanto, encontramos el antilog de 2.874.

$$(5.23)^4 = ?$$
$$\log (5.23)^4 = 4 \log 5.23 = 4\,(0.719) = 2.874$$
$$(5.23)^4 = 10^{2.874} = 748$$

Como ejemplo adicional, calcule la raíz quinta de 1.89×10^{-9}.

$$\sqrt[5]{1.89 \times 10^{-9}} = (1.89 \times 10^{-9})^{1/5} = ?$$

$$\log (1.89 \times 10^{-9})^{1/5} = \frac{1}{5} \log (1.89 \times 10^{-9}) = \frac{1}{5}(-8.724) = -1.745$$

La respuesta es el antilog de -1.745.

$$(1.89 \times 10^{-9})^{1/5} = 10^{-1.745} = 1.80 \times 10^{-2}$$

B.4 ECUACIONES CUADRÁTICAS

Las ecuaciones algebraicas de la forma $ax^2 + bx + c = 0$ se denominan **ecuaciones cuadráticas.** Los coeficientes a, b y c pueden ser positivos o negativos. Las dos raíces de la ecuación pueden obtenerse utilizando la *fórmula cuadrática.*

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Por ejemplo, resuelva la ecuación $5x^2 - 3x - 2 = 0$. Aquí $a = 5$, $b = -3$ y $c = -2$. Por tanto,

$$x = \frac{3 \pm \sqrt{(-3)^2 - 4(5)(-2)}}{2(5)}$$

$$= \frac{3 \pm \sqrt{9 - (-40)}}{10} = \frac{3 \pm \sqrt{49}}{10} = \frac{3 \pm 7}{10}$$

$$x = 1 \text{ y } -0.4$$

¿Cómo sabe cuál de las dos raíces es la respuesta correcta? En cada caso hay que decidir cuál raíz tiene sentido físicamente. *Por lo regular,* en este curso los valores negativos no son significativos.

Después de resolver una expresión cuadrática, siempre verifique sus valores sustituyéndolos en la ecuación original. En el ejemplo anterior, vemos que $5(1)^2 - 3(1) - 2 = 0$ y que $5(-0.4)^2 - 3(-0.4) - 2 = 0$.

El lugar en el que más probablemente encontrará ecuaciones cuadráticas es en los capítulos sobre equilibrios químicos, sobre todo los capítulos 13, 16 y 17. Ahí tal vez tenga que resolver una ecuación como

$$1.8 \times 10^{-4} = \frac{x^2}{0.0010 - x}$$

Esta ecuación ciertamente puede resolverse utilizando la fórmula cuadrática (para dar $x = 3.4 \times 10^{-4}$). Sin embargo, el *método de aproximaciones sucesivas* podría ser más cómodo. En él, se hace una aproximación razonable al valor de x. Este valor aproximado se sustituye en la ecuación original, la cual se resuelve para dar lo que se espera es un valor más correcto de x. Este proceso se repite hasta que la respuesta converge hacia un valor específico de x, es decir, hasta que el valor de x obtenido de dos aproximaciones sucesivas es el mismo.

Paso 1. Primero suponemos que x es tan pequeño que $(0.0010 - x) \approx 0.0010$. Esto significa que

$$x^2 = 1.8 \times 10^{-4}(0.0010)$$
$$x = 4.2 \times 10^{-4} \text{ (con 2 cifras significativas)}$$

Paso 2. Sustituya el valor de x del paso 1 en el denominador (pero *no* en el numerador) de la ecuación original y otra vez despeje x.

$$x^2 = (1.8 \times 10^{-4})(0.0010 - 0.00042)$$
$$x = 3.2 \times 10^{-4}$$

Paso 3. Repita el paso 2 empleando el valor de x obtenido en ese paso.

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}(0.0010 - 0.00032)} = 3.5 \times 10^{-4}$$

Paso 4. Siga repitiendo el cálculo, empleando el valor de x obtenido en el paso anterior.

$$x = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}(0.0010 - 0.00035)} = 3.4 \times 10^{-4}$$

Paso 5. $x = \sqrt{1.8 \times 10^{-4}(0.0010 - 0.00034)} = 3.4 \times 10^{-4}$

Aquí vemos que después del cuarto paso dos iteraciones dan el mismo valor de x, lo que indica que hemos llegado a una respuesta válida (y la misma que obtuvimos de la fórmula cuadrática).

El método de aproximaciones sucesivas tiene varios aspectos que debemos mencionar. Primero, hay casos en los que el método no funciona. Pasos sucesivos podrían dar respuestas que son aleatorias o que divergen respecto al valor correcto. Para ecuaciones cuadráticas de la forma $K = x^2/(C - x)$, el método de aproximaciones funcionará en tanto $K < 4C$ (suponiendo que se comienza con $x = 0$ como primera conjetura, es decir, $K \approx x^2/C$). Esto siempre se cumple en el caso de los ácidos y bases débiles.

Segundo, los valores de K en la ecuación $K = x^2/(C - x)$ casi nunca se conocen con más de dos cifras significativas. Por tanto, se justifica repetir los pasos sucesivos sólo hasta que las respuestas sean iguales hasta dos cifras significativas.

Por último, recomendamos mucho este método para resolver ecuaciones cuadráticas. Si su calculadora tiene una función de memoria, las aproximaciones sucesivas pueden efectuarse con facilidad y rapidez.

A P É N D I C E C

Unidades, equivalencias y factores de conversión

C.1 UNIDADES DEL SISTEMA INTERNACIONAL (SI)

El sistema métrico fue iniciado por la Asamblea Nacional Francesa en 1790 y ha sufrido muchas modificaciones. El Sistema Internacional de Unidades o *Système International* (SI), que representa una extensión del sistema métrico, fue adoptado por la 11a. Conferencia General de Pesos y Medidas en 1960. El SI se construye a partir de siete unidades básicas, cada una de las cuales representa una cantidad física determinada (Tabla C.1).

Las primeras cinco unidades de la tabla C.1 son especialmente útiles en química, y se definen como sigue:

1. El *metro* es la longitud del trayecto recorrido por la luz en el vacío durante un intervalo de tiempo de 1/299,792,458 de segundo.
2. El *kilogramo* representa la masa de un bloque de platino-iridio que se guarda en la Oficina Internacional de Pesos y Medidas en Sèvres, Francia.
3. El *segundo* se redefinió en 1967 como la duración de 9,192,631,770 periodos de cierta línea del espectro de microondas del cesio 133.
4. El *kelvin* es 1/273.16 del intervalo de temperatura comprendido entre el cero absoluto y el punto triple del agua (la temperatura a la que coexisten agua líquida, hielo y vapor de agua).
5. El *mol* es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades elementales (átomos, moléculas, iones u otras partículas) como hay átomos en exactamente 0.012 kg de carbono 12 (12 g de átomos de ^{12}C).

Las fracciones y múltiplos decimales de las unidades métricas y del SI se designan empleando los **prefijos** de la tabla C.2. El prefijo *kilo*, por ejemplo, indica que la unidad se multiplica por 10^3,

$$1 \text{ kilogramo} = 1 \times 10^3 \text{ gramos} = 1000 \text{ gramos}$$

y el prefijo *centi* indica que la unidad se multiplica por el factor 10^{-2}

$$1 \text{ centigramo} = 1 \times 10^{-2} \text{ gramo} = 0.01 \text{ gramo}$$

TABLA C.1 Unidades fundamentales del SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo
Longitud	Metro	m
Masa	Kilogramo	kg
Tiempo	Segundo	s
Temperatura	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	Mol	mol
Corriente eléctrica	Ampere	A
Intensidad luminosa	Candela	cd

TABLA C.2 **Prefijos para las unidades métricas y del SI***

Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{12}	tera	T	10^{-1}	*deci*	d
10^{9}	giga	G	10^{-2}	*centi*	c
10^{6}	mega	M	10^{-3}	*mili*	m
10^{3}	*kilo*	k	10^{-6}	micro	μ
10^{2}	hecto	h	10^{-9}	*nano*	n
10^{1}	deca	da	10^{-12}	*pico*	p
			10^{-15}	femto	f
			10^{-18}	atto	a

*Los prefijos más comunes aparecen en cursivas.

Los prefijos se añaden para dar unidades de magnitud congruente con lo que se está midiendo. La distancia entre Nueva York y Londres (5.6×10^3 km = 5,600 km) es mucho más fácil de comprender si se mide en kilómetros que en metros (5.6×10^6 m = 5,600,000 m). La que sigue es una lista de unidades para medir distancias muy pequeñas y muy grandes:

nanómetro (nm)	0.000000001 metro
micrometro (μm)	0.000001 metro
milímetro (mm)	0.001 metro
centímetro (cm)	0.01 metro
decímetro (dm)	0.1 metro
metro (m)	1 metro
decámetro (dam)	10 metros
hectómetro (hm)	100 metros
kilómetro (km)	1,000 metros
megámetro (Mm)	1,000,000 metros

En el Sistema Internacional de Unidades, todas las cantidades físicas se representan con combinaciones apropiadas de las unidades base enumeradas en la tabla C.1. El resultado es una unidad derivada para cada tipo de cantidad medida. Las unidades derivadas más comunes se dan en la tabla C.3. Es fácil ver que la unidad derivada para área es longitud × longitud = metro × metro = metro cuadrado, m^2, o que la unidad derivada para volumen es longitud × longitud × longitud = metro × metro × metro = metro cúbico, m^3. Las derivaciones más complejas se efectúan combinando unidades de manera similar. Las unidades como la de *fuerza* (el *newton*) han recibido nombres sencillos que representan las unidades con las que se definen.

C.2 CONVERSIÓN DE UNIDADES PARA CANTIDADES FÍSICAS

El resultado de una medición es una **cantidad física,** que consiste en un número más una unidad. Para convertir una cantidad física de una unidad de medición a otra se necesita un factor de conversión basado en equivalencias entre unidades de medición como las que se dan en la tabla C.4. Cada equivalencia proporciona dos factores de conversión, uno de los cuales es el recíproco del otro. Por ejemplo, la equivalencia entre un cuarto de galón y un litro, 1 cuarto = 0.9463 litros, da

TABLA C.3 **Unidades derivadas del SI**

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo	Definición	Símbolo
Área	Diferencia de potencial eléctrico	m^2	—	
Volumen	Metro cúbico	m^3	—	
Densidad	Kilogramo por metro cúbico	kg/m^3	—	
Fuerza	Newton	N	$(\text{kilogramo})(\text{metro})/(\text{segundo})^2$	$kg\ m/s^2$
Presión	Pascal	Pa	Newton/metro cuadrado	N/m^2
Energía	Joule	J	$(\text{kilogramo})(\text{metro cuadrado})/(\text{segundo})^2$	$kg\ m^2/s^2$
Carga eléctrica	Coulomb	C	(ampere)(segundo)	A s
Diferencia de potencial eléctrico	Volt	V	joule/(ampere)(segundo)	J/(A s)

$$\frac{1 \text{ cuarto}}{0.9463 \text{ litro}} \quad \text{Hay 1 cuarto en 0.9463 litro.}$$

$$\frac{0.9463 \text{ litro}}{1 \text{ cuarto}} \quad \text{Hay 0.9463 litro en 1 cuarto.}$$

El método de cancelar unidades que describimos en la sección 2.7 es la base para escoger cuál factor de conversión se necesita: siempre es el que permite cancelar la unidad que se está convirtiendo y deja sin cancelar la nueva unidad.

Para convertir 2 cuartos en litros:

$$2 \cancel{\text{cuartos}} \times \frac{0.9463 \text{ litro}}{1 \cancel{\text{cuarto}}} = 1.893 \text{ litros}$$

Para converir 2 litros en cuartos:

$$2 \cancel{\text{litros}} \times \frac{1 \text{ cuarto}}{0.9463 \cancel{\text{litro}}} = 2.113 \text{ cuartos}$$

A causa de sus definiciones, las conversiones entre temperaturas en grados Celsius y en grados Fahrenheit son un poco más complicadas. Ambas unidades se basan en las propiedades del agua. La unidad Celsius se define asignando el cero al punto de congelación del agua pura (0 °C) y el 100 a su punto de ebullición (100 °C).* El tamaño del grado Fahrenheit es igualmente arbitrario. Fahrenheit definió 0 °F como el punto de congelación de una solución en la que había disuelto la cantidad máxima de sal (porque ésta era la temperatura más baja que podía reproducir de manera confiable), y pretendía que 100 °F fuera la temperatura normal del cuerpo humano (la cual resultó ser 98.6 °F). Hoy día los puntos de referencia están a 32 °F y 212 °F (los puntos de congelación y de ebullición del agua pura, respectivamente). El número de unidades entre estos puntos es de 180 grados Fahrenheit. Si comparamos las dos unidades, el grado Celsius es casi dos veces más grande que el grado Fahrenheit; bastan 5 grados Celsius para cubrir el mismo intervalo de temperatura que 9 grados Fahrenheit.

$$\frac{100\ °C}{180\ °F} = \frac{5\ °C}{9\ °F}$$

*Para hablar con exactitud, debemos especificar que el agua hierve a 100 °C y se congela a 0 °C sólo si la presión de la atmósfera circundante es 1 atmósfera estándar.

Esta relación se utiliza para convertir una temperatura en una escala en una temperatura en la otra.

$$°C = \frac{5\ °C}{9\ °F}\ °F - 32\ °F \quad \text{o} \quad °F = \frac{9\ °F}{5\ °C}\ °C - 32\ °F$$

Por ejemplo, la temperatura normal del cuerpo es de 98.6 °F, que corresponde a 37.0 °C.

$$\text{Temperatura corporal en } °C = \frac{5\ °C}{9\ °F}(98.6\ °F - 32.0\ °F)$$
$$= [(\tfrac{5}{9})(66.6)]\ °C = 37.0\ °C$$

Los trabajos de laboratorio casi siempre se efectúan empleando unidades Celsius, y pocas veces hay que realizar conversiones Celsius-Fahrenheit. Lo mejor es tratar de calibrar nuestros sentidos a las unidades Celsius; para ello, es útil saber que el agua se congela a 0 °C, una temperatura ambiente agradable es de unos 22 °C, la temperatura del cuerpo es de 37 °C y el agua más caliente en la que podemos aguantar meter la mano tiene unos 60 °C.

TABLA C.4 Unidades de medición comunes

Masa y peso
1 libra = 453.59 gramos = 0.45359 kilogramo
1 kilogramo = 1000 gramos = 2.205 libras
1 gramo = 10 decigramos = 100 centigramos = 1000 miligramos
1 gramo = 6.022×10^{23} unidades de masa atómica
1 unidad de masa atómica = 1.6605×10^{-24} gramo
1 tonelada corta = 2000 libras = 907.2 kilogramos
1 tonelada larga = 2240 libras
1 tonelada métrica = 1000 kilogramos = 2205 libras

Longitud
1 pulgada = 2.54 centímetros (exactamente)
1 milla = 5280 pies = 1.609 kilómetros
1 yarda = 36 pulgadas = 0.9144 metro
1 metro = 100 centímetros = 39.37 pulgadas = 3.281 pies = 1.094 yardas
1 kilómetro = 1000 metros = 1094 yardas = 0.6215 milla
1 Ångstrom = 1.0×10^{-8} centímetro = 0.10 nanómetro = 100 picometros = 1.0×10^{-10} metro = 3.937×10^{-9} pulgada

Volumen
1 cuarto (de galón) = 0.9463 litro
1 litro = 1.0567 cuartos
1 litro = 1 decímetro cúbico = 1000 centímetros cúbicos = 0.001 metro cúbico
1 mililitro = 1 centímetro cúbico = 0.001 litro = 1.056×10^{-3} cuarto
1 pie cúbico = 28.316 litros = 29.924 cuartos = 7.481 galones

TABLA C.4 Continuación

Fuerza* y presión

1 atmósfera = 760 milímetros de mercurio = 1.013×10^5 pascales
= 14.70 libras por pulgada cuadrada
1 bar = 10^5 pascales = 0.98692 atmósfera
1 torr = 1 milímetro de mercurio
1 pascal = 1 kg/m s^2 = 1 N/m^2

*Fuerza: 1 newton (N) = 1 kg · m/s^2, es decir, la fuerza que aplicada durante 1 segundo confiere a una masa de 1 kilogramo una velocidad de 1 metro por segundo.

Energía

1 joule = 1×10^7 ergs
1 caloría termoquímica† = 4.184 joules = 4.184×10^7 ergs
= 4.129×10^{-2} litro-atmósfera
= 2.612×10^{19} electrón volts
1 erg = 1×10^{-7} joule = 2.3901×10^{-8} caloría
1 electrón volt = 1.6022×10^{-19} joule = 1.6022×10^{-12} erg = 96.485 kJ/mol‡
1 litro-atmósfera = 24.217 calorías = 101.32 joules = 1.0132×10^9 ergs
1 unidad térmica británica = 1055.06 joules = 1.05506×10^{10} ergs = 252.2 calorías

†El calentamiento necesario para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C.
‡Cabe señalar que las demás unidades de esta línea son por partícula y deben multiplicarse por 6.022×10^{23} para ser estrictamente comparables.

Temperatura

0 K = −273.15 °C
K = °C + 273.15 °C

$$? \text{°C} = \frac{5 \text{°C}}{9 \text{°F}} (\text{°F} - 32 \text{°F})$$

$$? \text{°C} = \frac{9 \text{°F}}{5 \text{°C}} (\text{°C}) + 32 \text{°F}$$

APÉNDICE D

Constantes físicas

Cantidad	Símbolo	Unidades tradicionales	Unidades SI
Aceleración de la gravedad	g	980.7 cm/s^2	9.806 m/s^2
Unidad de masa atómica (1/12 la masa del átomo de ^{12}C)	uma o u	1.6606×10^{-24} g	1.6606×10^{-27} kg
Número de Avogadro	N	6.0221367×10^{23} partículas/mol	6.0221367×10^{23} partículas/mol
Radio de Bohr	a_0	0.52918 Å	5.2918×10^{-11} m
		5.2918×10^{-9} cm	
Constante de Boltzmann	k	1.3807×10^{-16} erg/K	1.3807×10^{-23} J/K
Relación carga/masa del electrón	e/m	1.7588×10^{8} coulomb/g	1.7588×10^{11} C/kg
Carga electrónica	e	1.6022×10^{-19} coulomb	1.6022×10^{-19} C
		4.8033×10^{-10} esu	
Masa en reposo del electrón	m_e	9.1094×10^{-28} g	9.1094×10^{-31} kg
		0.00054858 uma	
Constante de Faraday	F	96,485 coulombs/mol e$^-$	96,485 C/mol e$^-$
		23.06 kcal/volt mol e$^-$	96,485 J/V mol e$^-$
Constante de los gases	R	$0.08206 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	$8.3145 \dfrac{\text{Pa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$
		$1.987 \dfrac{\text{cal}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$	8.3145 J/mol · K
Volumen molar (TPE)	V_m	22.414 L/mol	22.414×10^{-3} m^3/mol
			22.414 dm^3/mol
Masa en reposo del neutrón	m_n	1.67493×10^{-24} g	1.67493×10^{-27} kg
		1.008665 uma	
Constante de Planck	h	6.6261×10^{-27} erg · s	$6.6260755 \times 10^{-34}$ J · s
Masa en reposo del protón	m_p	1.6726×10^{-24} g	1.6726×10^{-27} kg
		1.007276 uma	
Constante de Rydberg	R_∞	3.289×10^{15} ciclos/s	1.0974×10^{7} m^{-1}
		2.1799×10^{-11} erg	2.1799×10^{-18} J
Velocidad de la luz (en el vacío)	c	2.9979×10^{10} cm/s	2.9979×10^{8} m/s
		(186,282 millas/segundo)	

$\pi = 3.1416$
e = 2.7183
ln X = 2.303 log X

2.303 R = 4.576 cal/mol · K = 19.15 J/mol · K
2.303 RT (a 25 °C) = 1364 cal/mol = 5709 J/mol

APÉNDICE E

Nomenclatura de compuestos orgánicos simples y compuestos de coordinación

La nomenclatura sistemática para compuestos orgánicos fue propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). El conjunto de reglas de la IUPAC asigna nombres únicos a los más de 10 millones de compuestos orgánicos conocidos, y permite asignar nombres a compuestos nuevos cuando se sintetizan. Muchos compuestos orgánicos tienen además nombres *comunes*. Por lo regular, el nombre común es más antiguo y se le conoce ampliamente. Muchos productos de consumo se indican con el nombre común en las etiquetas, y cuando sólo puede haber unos cuantos isómeros el nombre común identifica satisfactoriamente el producto ante el consumidor. Sin embargo, como se vio en la sección 3.4, un sistema de nombres comunes resulta insuficiente cuando puede haber varios isómeros estructurales.

E.1 HIDROCARBUROS

El nombre de cada miembro de las clases de hidrocarburos tiene dos partes. La primera parte, el prefijo (*met-*, *et-*, *prop-*, *but-*, etc.), refleja el número de átomos de carbono. Cuando hay más de cuatro átomos de carbono, se usan los prefijos numéricos griegos o latinos: *penta-*, *hexa-*, *hepta-*, *octa-*, *nona-* y *deca-*. La segunda parte del nombre, el sufijo, indica la clase de hidrocarburo. Los alcanos tienen enlaces carbono-carbono sencillos, los alquenos tienen dobles enlaces carbono-carbono, y los alquinos tienen triples enlaces carbono-carbono.

Alcanos no ramificados y grupos alquilo

Los nombres de los primeros 20 alcanos no ramificados (de cadena lineal) se dan en la tabla E.1.

Los grupos alquilo se nombran eliminando "-ano" del alcano progenitor y añadiendo "-ilo" (o "-il-", si el nombre continúa). En la tabla 3.4 se dan ejemplos.

TABLA E.1 Nombres de alcanos no ramificados

CH_4	Metano	$C_{11}H_{24}$	Undecano
C_2H_6	Etano	$C_{12}H_{26}$	Dodecano
C_3H_8	Propano	$C_{13}H_{28}$	Tridecano
C_4H_{10}	Butano	$C_{14}H_{30}$	Tetradecano
C_5H_{12}	Pentano	$C_{15}H_{32}$	Pentadecano
C_6H_{14}	Hexano	$C_{16}H_{34}$	Hexadecano
C_7H_{16}	Heptano	$C_{17}H_{36}$	Heptadecano
C_8H_{18}	Octano	$C_{18}H_{38}$	Octadecano
C_9H_{20}	Nonano	$C_{19}H_{40}$	Nonadecano
$C_{10}H_{22}$	Decano	$C_{20}H_{42}$	Eicosano

Alcanos de cadena ramificada

Las reglas para nombrar alcanos de cadena ramificada son las siguientes:

1. *Encuentre la cadena continua más larga de átomos de carbono: esta cadena determina el nombre del progenitor del compuesto.* Por ejemplo, el compuesto que sigue tiene dos grupos metilo unidos a un *heptano* progenitor.

$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CH_2\overset{}{C}HCH_2\overset{}{C}HCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_3 \quad\; CH_3 \end{array}$$

La cadena continua más larga podría no ser obvia, dependiendo de la forma en que se escriba la fórmula, sobre todo con el formato lineal que se usa comúnmente. Por ejemplo, la cadena de átomos de carbono continua más larga en la siguiente cadena es de *ocho*, no de *cuatro* ni de *seis*.

```
      |
     —C—
      |
     —C—
      |    |    |    |
     —C————C————C————C—   equivale a  —C   C   C   C   C   C   C   C—  (cadena en zigzag)
      |    |    |    |
                    —C—
                     |
                    —C—
                     |
```

2. *Numere la cadena más larga comenzando por el extremo de la cadena que está más cercano a la ramificación. Utilice estos números para designar la posición del grupo unido. Si hay dos o más grupos unidos al progenitor, se da a cada grupo un número que corresponde a su ubicación en la cadena progenitora.* Por ejemplo, el nombre de

$$\begin{array}{l} \;\;7 \quad\; 6 \quad\; 5 \quad\; 4 \quad\; 3 \quad\; 2 \quad 1 \\ CH_3CH_2CH_2CHCH_2CHCH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad CH_3 \quad\; CH_3 \end{array}$$

es 2,4-dimetilheptano. El nombre del compuesto que sigue es 3-metilheptano, no 5-metilheptano ni 2-etilhexano.

$$\begin{array}{l} \overset{7}{C}H_3—\overset{6}{C}H_2—\overset{5}{C}H_2—\overset{4}{C}H_2—\overset{3}{C}H—CH_3 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; ^{2}CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\; ^{1}CH_3 \end{array}$$

3-metilheptano

3. *Si dos o más sustituyentes son idénticos, se indica con los prefijos di-, tri-, tetra, etc. Los números de posición de los sustituyentes deben dar la suma más pequeña posible.*

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\; CH_3 \;\; CH_3 \\ 1 \quad 2 \quad\; 3| \; 4 \quad 5| \quad 6 \quad 7 \quad 8 \\ CH_3CH_2CCH_2CHCHCH_2CH_3 \\ \qquad\qquad | \qquad\quad | \\ \qquad\quad\; CH_3 \quad\; CH_3 \end{array}$$

El nombre correcto de este compuesto es 3,3,5,6-tetrametiloctano.

4. *Si hay dos o más grupos distintos, los grupos se mencionan alfabéticamente.*

```
      CH3
1    2| 3   4    5    6
CH3CCH2CHCH2CH3
     |        |
   CH3   CH2
              |
           CH3
```

El nombre correcto de este compuesto es 4-etil-2,2-dimetilhexano. Observe que no se toma en cuenta el prefijo *di* para determinar el orden alfabético.

Alquenos

Los alquenos se nombran utilizando el prefijo que indica el número de átomos de carbono y el sufijo *-eno* para indicar uno o más dobles enlaces. Los nombres sistemáticos de los dos primeros miembros de la serie de los alquenos son *eteno* y *propeno.*

$$CH_2{=}CH_2 \qquad CH_3CH{=}CH_2$$

Cuando hay grupos, como metilo o etilo, unidos a los átomos de carbono de un alqueno, la cadena hidrocarbonada más larga se numera a partir del extremo que dé al doble enlace el número más bajo, y luego se asignan números a los grupos unidos. Por ejemplo, el nombre de

```
       CH3
5    4|   3        2   1
CH3CHCH=CHCH3
```

es 4-metil-2-penteno. En la sección 9.5 se tratan los isómeros *cis-trans* de los alquenos.

Alquinos

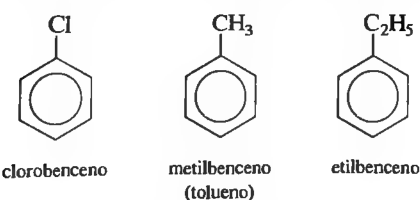
La nomenclatura de los alquinos es similar a la de los alquenos, y se usa el número más bajo posible para ubicar el triple enlace. Por ejemplo, el nombre de

```
                 CH3
1      2    3 4|   5
CH3C≡CCHCH3
```

es 4-metil-2-pentino.

Derivados del benceno

Los derivados monosustituidos del benceno se nombran utilizando un prefijo para el sustituyente. He aquí ejemplos:



Hay tres isómeros posibles cuando dos átomos de hidrógeno del anillo bencénico se sustituyen por grupos. Las posiciones relativas de los sustituyentes se indican con los prefijos *orto-*, *meta-* y *para-* (abreviados *o-*, *m-*, *p-*) o con números. Por ejemplo,

1,2-dibromobenceno (*o*-dibromobenceno)

1,3-dibromobenceno (*m*-dibromobenceno)

1-4-dibromobenceno (*p*-dibromobenceno)

Los dimetilbencenos se llaman *xilenos*.

Si hay más de dos grupos unidos al anillo bencénico, es preciso usar números para identificar las posiciones. El anillo se numera a modo de asignar los números más pequeños posibles a los sustituyentes.

1,2,3-triclorobenceno

1,2,4-triclorobenceno

1,3,5-triclorobenceno

E.2 GRUPOS FUNCIONALES

Un átomo o grupo de átomos que define la estructura de una clase específica de compuestos orgánicos y determina sus propiedades se denomina **grupo funcional.** Los millones de compuestos orgánicos incluyen clases de compuestos que se obtienen sustituyendo átomos de hidrógeno de hidrocarburos por grupos funcionales (Secciones 3.1, 9.2, 11.5, 11.6). Los grupos funcionales importantes se muestran en la tabla E.2.

La "R" unida al grupo funcional representa el esqueleto hidrocarbonado del cual se ha eliminado un hidrógeno por cada grupo funcional añadido. El sistema de la IUPAC incluye un método sistemático para nombrar a los miembros de una clase dada. Por ejemplo, los alcoholes terminan en *-ol* (metan*ol*); los ácidos carboxílicos terminan en *-oico* (ácido etan*oico*); y las cetonas terminan en *-ona* (propan*ona*).

Alcoholes

Las moléculas que contienen isómeros funcionales también pueden tener isómeros. Por ejemplo, se obtienen tres alcoholes distintos cuando un átomo de hidrógeno del pentano se sustituye por —OH, dependiendo de cuál átomo de hidrógeno se sustituya. Las reglas para nombrar la "R" o esqueleto hidrocarbonado son las mismas que para los hidrocarburos.

$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$ 1-pentanol

$CH_3CH_2CH_2CH(OH)CH_3$ 2-pentanol

TABLA E.2 Clases de compuestos orgánicos basadas en grupos funcionales*

Fórmulas generales de los miembros de la clase	Nombre de la clase	Compuesto representativo	Nombre del compuesto	Uso común del compuesto muestra
R—X	Halogenuro	H—C(H)(Cl)—Cl	Diclorometano (cloruro de metileno)	Disolvente
R—OH	Alcohol	H—C(H)(H)—OH	Metanol (alcohol de madera)	Disolvente
R—C(=O)—H	Aldehído	H—C(=O)—H	Metanal (formaldehído)	Conservador
R—C(=O)—OH	Ácido carboxílico	H—C(H)(H)—C(=O)—OH	Ácido etanoico (ácido acético)	Vinagre
R—C(=O)—R′	Cetona	H—C(H)(H)—C(=O)—C(H)(H)—H	Propanona (acetona)	Disolvente
R—O—R′	Éter	C_2H_5—O—C_2H_5	Dietil éter (éter etílico)	Anestésico
R—C(=O)—O—R′	Éster	CH_3—C(=O)—O—C_2H_5	Etanoato de etilo (acetato de etilo)	Disolvente en el barniz para uñas
R—N(H)—H	Amina	H—C(H)(H)—N(H)—H	Metilamina	Curtiduría (olor desagradable)
R—C(=O)—N(H)—R′	Amida	CH_3—C(=O)—N(H)—H	Acetamida	Plastificante

*R representa un H o un grupo hidrocarburo como —CH_3 o —C_2H_5. R′ podría ser un grupo distinto de R.

$$\underset{\textstyle \mathrm{OH}}{\mathrm{CH_3CH_2CHCH_2CH_3}} \qquad \text{3-pentanol}$$

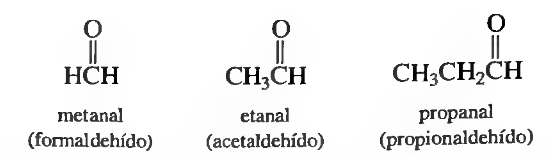
Los compuestos que tienen uno o más grupos funcionales y los sustituyentes alquilo se nombran de modo que los grupos funcionales tengan los números más bajos. Por ejemplo, el nombre correcto de

$$\overset{1}{\mathrm{CH_3}}\overset{2}{\underset{|\atop \mathrm{OH}}{\mathrm{CH}}}\overset{3}{\mathrm{CH_2}}\overset{\mathrm{CH_3}\atop 4|}{\underset{|\atop \mathrm{CH_3}}{\mathrm{C}}}\overset{5}{\mathrm{CH_3}}$$

es 4,4-dimetil-2-pentanol.

Aldehídos y cetonas

Los nombres sistemáticos de los primeros tres aldehídos son metanal, etanal y propanal.



metanal (formaldehído) — etanal (acetaldehído) — propanal (propionaldehído)

En el caso de las cetonas, se usa un número para designar la posición del grupo carbonilo, y la cadena se numera de tal modo que el carbono del carbonilo tenga el número más pequeño.

$$\mathrm{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} \qquad \mathrm{CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3} \qquad \mathrm{CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2CH{=}CH_2}$$

2-propanona (acetona) — 2-butanona (metil etil cetona) — 4-penten-2-ona

Ácidos carboxílicos

Los nombres sistemáticos de los ácidos carboxílicos se obtienen anteponiendo al nombre del alcano correspondiente la palabra *ácido* y añadiendo el sufijo *-oico*. Por ejemplo, el nombre de

$$\mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH}$$

es ácido hexanoico. Los nombres sistemáticos de los primeros cinco ácidos carboxílicos se dan en la tabla 11.7. Otros ejemplos son

$$\overset{4}{\mathrm{CH_3}}\overset{3}{\mathrm{CH_2}}\overset{\mathrm{CH_3}\atop 2|}{\mathrm{C}}\mathrm{H}\overset{1}{\mathrm{C}}\mathrm{OOH} \qquad \overset{4}{\mathrm{CH_3}}\overset{3}{\mathrm{C}}\mathrm{H{=}}\overset{2}{\mathrm{C}}\mathrm{H}\overset{1}{\mathrm{C}}\mathrm{OOH}$$

ácido 2-metilbutanoico — ácido 2-butenoico

Ésteres

Los nombres sistemáticos de los ésteres se derivan de los nombres del alcohol y del ácido a partir de los cuales se preparó el éster. La fórmula general de los ésteres es

$$\mathrm{R{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}OR'}$$

Como se explica en la sección 11.7, la parte $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}$ proviene del ácido y el R′O proviene del alcohol. Se da primero el nombre del ácido omitiendo la palabra "ácido" y cambiando la terminación *-ico* por *-ato*, y luego se nombra la parte del alcohol como radical. Por ejemplo,

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$$

es el propanoato de metilo, y

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH{=}CH_2$$

es el etanoato de etenilo.

E.3 NOMENCLATURA DE COMPUESTOS DE COORDINACIÓN

Así como hay reglas para nombrar los compuestos inorgánicos y orgánicos simples, los compuestos de coordinación se nombran según un sistema establecido. Los compuestos que siguen se nombraron acatando las reglas que se bosquejan a continuación.

Compuesto	**Nombre sistemático**
$[Ni(H_2O)_6]SO_4$	Sulfato de hexaacuaníquel(II)
$[Cr(en)_2(CN)_2]Cl$	Cloruro de dicianobis(etilendiamina)cromo(III)
$K[Pt(NH_3)Cl_3]$	Aminotricloroplatinato(II) de potasio

Al leer las reglas, observe cómo se aplicaron a estos ejemplos.

1. Para nombrar un compuesto de coordinación iónico, se nombra primero el anión y luego el catión, como normalmente se hace.
2. Al dar el nombre del ion o molécula complejo, se nombran primero los ligandos, en orden alfabético, seguidos del nombre del metal.
   (a) Si un ligando es un anión cuyo nombre termina en *-ito* o *-ato*, se usa el nombre tal cual.
   (b) Si el ligando es un anión cuyo nombre termina en *-uro*, la terminación se cambia a *o* (como en cloruro → cloro, o cianuro → ciano).
   (c) Si el ligando es una molécula neutra, se usa su nombre común. Las excepciones importantes aquí son el agua, que se llama *acua*; el amoniaco, que se llama *amino*; y el CO, que se llama *carbonil*.
   (d) Si hay más de un ligando monodentado específico con nombre simple, el número de ligandos se designa con el prefijo apropiado: *di, tri, tetra, penta* o *hexa*. Si el nombre del ligando es complicado (sea monodentado o bidentado), el prefijo cambia a *bis, tris, tetrakis, pentakis* o *hexakis*, seguido del nombre del ligando entre paréntesis.
   (e) Si el ion complejo es un anión, se añade el sufijo *-ato* al nombre del metal.
3. Después del nombre del metal se da su carga (o número de oxidación, sección 4.8) con números romanos.

Los iones complejos pueden ser más complicados que los que se describen en la sección 9.9, y es preciso aplicar reglas de nomenclatura adicionales. Sin embargo, las reglas que acabamos de bosquejar bastan para la generalidad de los compuestos.

A P É N D I C E F

Constantes de ionización de ácidos débiles a 25 °C

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización	K_a
Acético	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.8×10^{-5}
Arsénico	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	$K_1 = 2.5 \times 10^{-4}$
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$K_2 = 5.6 \times 10^{-8}$
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$K_3 = 3.0 \times 10^{-13}$
Arsenioso	$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$	$K_1 = 6.0 \times 10^{-10}$
	$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_3^{2-}$	$K_2 = 3.0 \times 10^{-14}$
Benzoico	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	6.3×10^{-5}
Bórico	$H_3BO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2BO_3^-$	$K_1 = 7.3 \times 10^{-10}$
	$H_2BO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HBO_3^{2-}$	$K_2 = 1.8 \times 10^{-13}$
	$HBO_3^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BO_3^{3-}$	$K_3 = 1.6 \times 10^{-14}$
Carbónico	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$K_1 = 4.2 \times 10^{-7}$
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$K_2 = 4.8 \times 10^{-11}$
Cianhídrico	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}
Ciánico	$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	3.5×10^{-4}
Cítrico	$H_3C_6H_5O_7 \rightleftharpoons H^+ + H_2C_6H_5O_7^-$	$K_1 = 7.4 \times 10^{-3}$
	$H_2C_6H_5O_7^- \rightleftharpoons H^+ + HC_6H_5O_7^{2-}$	$K_2 = 1.7 \times 10^{-5}$
	$HC_6H_5O_7^{2-} \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$K_3 = 4.0 \times 10^{-7}$
Fenol	$HC_6H_5O \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}
Fluorhídrico	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	7.2×10^{-4}
Fórmico	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.8×10^{-4}
Fosfórico	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$K_1 = 7.5 \times 10^{-3}$
	$H_2PO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{2-}$	$K_2 = 6.2 \times 10^{-8}$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$K_3 = 3.6 \times 10^{-13}$
Fosforoso	$H_3PO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_3^-$	$K_1 = 1.6 \times 10^{-2}$
	$H_2PO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HPO_3^{2-}$	$K_2 = 7.0 \times 10^{-7}$
Hidrazoico	$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$	1.9×10^{-5}
Hipobromoso	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	2.5×10^{-9}
Hipocloroso	$HOCl \rightleftharpoons H^+ + OCl^-$	3.5×10^{-8}
Nitroso	$HNO_2 \rightleftharpoons H^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}
Oxálico	$H_2C_2O_4 \rightleftharpoons H^+ + HC_2O_4^-$	$K_1 = 5.9 \times 10^{-2}$
	$HC_2O_4^- \rightleftharpoons H^+ + C_2O_4^{2-}$	$K_2 = 6.4 \times 10^{-5}$
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$	2.4×10^{-12}
Selénico	$H_2SeO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSeO_4^-$	$K_1 =$ muy grande
	$HSeO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SeO_4^{2-}$	$K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$
Selenoso	$H_2SeO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSeO_3^-$	$K_1 = 2.7 \times 10^{-3}$
	$HSeO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SeO_3^{2-}$	$K_2 = 2.5 \times 10^{-7}$

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización	K_a
Sulfhídrico	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^-$	$K_1 = 1.0 \times 10^{-7}$
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	1×10^{-19}
Sulfúrico	$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^-$	K_1 = muy grande
	$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-}$	$K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$
Sulfuroso	$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^-$	$K_1 = 1.7 \times 10^{-2}$
	$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-}$	$K_2 = 6.4 \times 10^{-8}$
Teluroso	$H_2TeO_3 \rightleftharpoons H^+ + HTeO_3^-$	$K_1 = 2 \times 10^{-3}$
	$HTeO_3^- \rightleftharpoons H^+ + TeO_3^{2-}$	$K_2 = 1 \times 10^{-8}$

APÉNDICE G

Constantes de ionización de bases débiles a 25 °C

Base	Fórmula y ecuación de ionización	K_b
Amoniaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}
Anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$	4.2×10^{-10}
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2^+ + OH^-$	7.4×10^{-4}
Etilendiamina	$(CH_2)_2(NH_2)_2 + H_2O \rightleftharpoons (CH_2)_2(NH_2)_2H^+ + OH^-$	$K_1 = 8.5 \times 10^{-5}$
	$(CH_2)_2(NH_2)_2H^+ + H_2O \rightleftharpoons (CH_2)_2(NH_2)_2H_2^{2+} + OH^-$	$K_2 = 2.7 \times 10^{-8}$
Hidracina	$N_2H_4 + H_2O \rightleftharpoons N_2H_5^+ + OH^-$	$K_1 = 8.5 \times 10^{-7}$
	$N_2H_5^+ + H_2O \rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + OH^-$	$K_2 = 8.9 \times 10^{-16}$
Hidroxilamina	$NH_2OH + H_2O \rightleftharpoons NH_3OH^+ + OH^-$	6.6×10^{-9}
Metilamina	$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$	5.0×10^{-4}
Piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH^+ + OH^-$	1.5×10^{-9}
Trimetilamina	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^-$	7.4×10^{-5}

A P É N D I C E H

Constantes de producto de solubilidad de algunos compuestos inorgánicos a 25 °C*

Sustancia	K_{ps}
Compuestos de aluminio	
$AlAsO_4$	1.6×10^{-16}
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}
$AlPO_4$	1.3×10^{-20}
Compuestos de bario	
$Ba_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-13}
$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$†	1.1×10^{-7}
$BaCrO_4$	2.0×10^{-10}
BaF_2	1.7×10^{-6}
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$†	5.0×10^{-3}
$Ba_3(PO_4)_2$	1.3×10^{-29}
$BaSeO_4$	2.8×10^{-11}
$BaSO_3$	8.0×10^{-7}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Compuestos de bismuto	
$BiOCl$	7.0×10^{-9}
$BiO(OH)$	1.0×10^{-12}
$Bi(OH)_3$	3.2×10^{-40}
BiI_3	8.1×10^{-19}
$BiPO_4$	1.3×10^{-23}
Compuestos de cadmio	
$Cd_3(AsO_4)_2$	2.2×10^{-32}
$CdCO_3$	2.5×10^{-14}
$Cd(CN)_2$	1.0×10^{-8}
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	3.2×10^{-17}
$Cd(OH)_2$	1.2×10^{-14}
Compuestos de calcio	
$Ca_3(AsO_4)_2$	6.8×10^{-19}
$CaCO_3$	3.8×10^{-9}
$CaCrO_4$	7.1×10^{-4}
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$†	2.3×10^{-9}
CaF_2	3.9×10^{-11}
$Ca(OH)_2$	7.9×10^{-6}
$CaHPO_4$	2.7×10^{-7}
$Ca(H_2PO_4)_2$	1.0×10^{-3}
$Ca_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-25}
$CaSO_3 \cdot 2H_2O$†	1.3×10^{-8}
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$†	2.4×10^{-5}
Compuestos de cromo	
$CrAsO_4$	7.8×10^{-21}
$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}
$CrPO_4$	2.4×10^{-23}
Compuestos de cobalto	
$Co_3(AsO_4)_2$	7.6×10^{-29}
$CoCO_3$	8.0×10^{-13}
$Co(OH)_2$	2.5×10^{-16}
$Co(OH)_3$	4.0×10^{-45}
Compuestos de cobre	
$CuBr$	5.3×10^{-9}
$CuCl$	1.9×10^{-7}
$CuCN$	3.2×10^{-20}
$Cu_2O(Cu^+ + OH^-)$‡	1.0×10^{-14}
CuI	5.1×10^{-12}
$CuSCN$	1.6×10^{-11}
$Cu_3(AsO_4)_2$	7.6×10^{-36}
$CuCO_3$	2.5×10^{-10}
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	1.3×10^{-16}
$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}
Compuestos de oro	
$AuBr$	5.0×10^{-17}
$AuCl$	2.0×10^{-13}
AuI	1.6×10^{-23}
$AuBr_3$	4.0×10^{-36}
$AuCl_3$	3.2×10^{-25}
$Au(OH)_3$	1×10^{-53}
AuI_3	1.0×10^{-46}
Compuestos de hierro	
$FeCO_3$	3.5×10^{-11}
$Fe(OH)_2$	7.9×10^{-15}
FeS	4.9×10^{-18}
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	3.0×10^{-41}

Sustancia	K_{ps}
$Fe(OH)_3$	6.3×10^{-38}
Compuestos de plomo	
$Pb_3(AsO_4)_2$	4.1×10^{-36}
$PbBr_2$	6.3×10^{-6}
$PbCO_3$	1.5×10^{-13}
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}
$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}
PbF_2	3.7×10^{-8}
$Pb(OH)_2$	2.8×10^{-16}
PbI_2	8.7×10^{-9}
$Pb_3(PO_4)_2$	3.0×10^{-44}
$PbSeO_4$	1.5×10^{-7}
$PbSO_4$	1.8×10^{-8}
Compuestos de magnesio	
$Mg_3(AsO_4)_2$	2.1×10^{-20}
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$†	4.0×10^{-5}
MgC_2O_4	8.6×10^{-5}
MgF_2	6.4×10^{-9}
$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-12}
Compuestos de manganeso	
$Mn_3(AsO_4)_2$	1.9×10^{-11}
$MnCO_3$	1.8×10^{-11}
$Mn(OH)_2$	4.6×10^{-14}
$Mn(OH)_3$	$\sim 1 \times 10^{-36}$
Compuestos de mercurio	
Hg_2Br_2	1.3×10^{-22}
Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}
Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}
Hg_2CrO_4	5.0×10^{-9}
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}
$Hg_2O \cdot H_2O(Hg_2^{2+} + 2OH^-)$†‡	1.6×10^{-23}
Hg_2SO_4	6.8×10^{-7}
$Hg(CN)_2$	3.0×10^{-23}
$Hg(OH)_2$	2.5×10^{-26}
HgI_2	4.0×10^{-29}
Compuestos de níquel	
$Ni_3(AsO_4)_2$	1.9×10^{-26}
$NiCO_3$	6.6×10^{-9}
$Ni(CN)_2$	3.0×10^{-23}
$Ni(OH)_2$	2.8×10^{-16}
Compuestos de plata	
Ag_3AsO_4	1.1×10^{-20}
$AgBr$	3.3×10^{-13}
Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
$AgCl$	1.8×10^{-10}
Ag_2CrO_4	9.0×10^{-12}
$AgCN$	1.2×10^{-16}
$Ag_4[Fe(CN)_6]$	1.6×10^{-41}
$Ag_2O\ (Ag^+ + OH^-)$‡	2.0×10^{-8}
AgI	1.5×10^{-16}
Ag_3PO_4	1.3×10^{-20}
Ag_2SO_3	1.5×10^{-14}
Ag_2SO_4	1.7×10^{-5}
$AgSCN$	1.0×10^{-12}
Compuestos de estroncio	
$Sr_3(AsO_4)_2$	1.3×10^{-18}
$SrCO_3$	9.4×10^{-10}
$SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$†	5.6×10^{-8}
$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$†	3.2×10^{-4}
$Sr_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-31}
$SrSO_3$	4.0×10^{-8}
$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
Compuestos de estaño	
$Sn(OH)_2$	2.0×10^{-26}
SnI_2	1.0×10^{-4}
$Sn(OH)_4$	1×10^{-57}
Compuestos de cinc	
$Zn_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-27}
$ZnCO_3$	1.5×10^{-11}
$Zn(CN)_2$	8.0×10^{-12}
$Zn_3[Fe(CN)_6]$	4.1×10^{-16}
$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-17}
$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}

*No aparecen sulfuros metálicos en esta tabla porque el ion sulfuro es una base tan fuerte que la ecuación de equilibrio de producto de solubilidad usual no es válida. Véase Myers, R.J., *J. Chem. Educ.* **1986** *63*, 687-690.

†Puesto que $[H_2O]$ no aparece en las constantes de equilibrio de equilibrios en solución acuosa en general, *no* aparece en las expresiones de K_{ps} para sólidos hidratados.

‡Cantidades muy pequeñas de los óxidos se disuelven en agua para dar los iones indicados entre paréntesis. Los hidróxidos sólidos son inestables y se descomponen a óxidos tan pronto se forman.

A P É N D I C E I

Potenciales de reducción estándar en solución acuosa a 25 °C

Solución ácida	Potencial de reducción estándar, E^0 (volts)
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2\ F^-(ac)$	2.87
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	1.82
$Pb^{4+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pb^{2+}(ac)$	1.8
$H_2O_2(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O$	1.77
$NiO_2(s) + 4\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\ H_2O$	1.7
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2\ H_2O$	1.685
$Au^+(ac) + e^- \longrightarrow Au(s)$	1.68
$2\ HClO(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2\ H_2O$	1.63
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	1.61
$NaBiO_3(s) + 6\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Bi^{3+}(ac) + Na^+(ac) + 3\ H_2O$	~ 1.6
$MnO_4^-(ac) + 8\ H^+(ac) + 5\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4\ H_2O$	1.51
$Au^{3+}(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Au(s)$	1.50
$ClO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 5\ e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\ Cl_2(g) + 3\ H_2O$	1.47
$BrO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 6\ e^- \longrightarrow Br^-(ac) + 3\ H_2O$	1.44
$Cl_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-(ac)$	1.358
$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O$	1.33
$N_2H_5^+(ac) + 3\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ NH_4^+(ac)$	1.24
$MnO_2(s) + 4\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\ H_2O$	1.23
$O_2(g) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \longrightarrow 2\ H_2O$	1.229
$Pt^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pt(s)$	1.2
$IO_3^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 5\ e^- \longrightarrow \frac{1}{2}\ I_2(ac) + 3\ H_2O$	1.195
$ClO_4^-(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(ac) + H_2O$	1.19
$Br_2(\ell) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Br^-(ac)$	1.066
$AuCl_4^-(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Au(s) + 4\ Cl^-(ac)$	1.00
$Pd^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pd(s)$	0.987
$NO_3^-(ac) + 4\ H^+(ac) + 3\ e^- \longrightarrow NO(g) + 2\ H_2O$	0.96
$NO_3^-(ac) + 3\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow HNO_2(ac) + H_2O$	0.94
$2\ Hg^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Hg_2^{2+}(ac)$	0.920
$Hg^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Hg(\ell)$	0.855
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.7994
$Hg_2^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Hg(\ell)$	0.789
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	0.771
$SbCl_6^-(ac) + 2\ e^- \longrightarrow SbCl_4^-(ac) + 2\ Cl^-(ac)$	0.75
$[PtCl_4]^{2-}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pt(s) + 4\ Cl^-(ac)$	0.73
$O_2(g) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	0.682
$[PtCl_6]^{2-}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow [PtCl_4]^{2-}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$	0.68

Solución ácida	Potencial de reducción estándar, E^0 (volts)
$H_3AsO_4(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O$	0.58
$I_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ I^-(ac)$	0.535
$TeO_2(s) + 4\ H^+(ac) + 4\ e^- \longrightarrow Te(s) + 2\ H_2O$	0.529
$Cu^+(ac) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.521
$[RhCl_6]^{3-}(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Rh(s) + 6\ Cl^-(ac)$	0.44
$Cu^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.337
$HgCl_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Hg(\ell) + 2\ Cl^-(ac)$	0.27
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	0.222
$SO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2\ H_2O$	0.20
$SO_4^{2-}(ac) + 4\ H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O$	0.17
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	0.153
$Sn^{4+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	0.15
$S(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2S(ac)$	0.14
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$	0.0713
$2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g)$ (electrodo de referencia)	0.0000
$N_2O(g) + 6\ H^+(ac) + H_2O + 4\ e^- \longrightarrow 2\ NH_3OH^+(ac)$	−0.05
$Pb^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$Sn^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(ac)$	−0.15
$[SnF_6]^{2-}(ac) + 4\ e^- \longrightarrow Sn(s) + 6\ F^-(ac)$	−0.25
$Ni^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$Co^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$Tl^+(ac) + e^- \longrightarrow Tl(s)$	−0.34
$PbSO_4(s) + 2\ e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.356
$Se(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow H_2Se(ac)$	−0.40
$Cd^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.403
$Cr^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(ac)$	−0.41
$Fe^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$2\ CO_2(g) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow (COOH)_2(ac)$	−0.49
$Ga^{3+}(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Ga(s)$	−0.53
$HgS(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Hg(\ell) + H_2S(g)$	−0.72
$Cr^{3+}(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$Zn^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.763
$Cr^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.91
$Mn^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$V^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow V(s)$	−1.18
$Zr^{4+}(ac) + 4\ e^- \longrightarrow Zr(s)$	−1.53
$Al^{3+}(ac) + 3\ e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$H_2(g) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ H^-(ac)$	−2.25
$Mg^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.714
$Ca^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Sr^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ba^{2+}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90

Solución ácida	Potencial de reducción estándar, E^0 (volts)
$Rb^+(ac) + e^- \longrightarrow Rb(s)$	−2.925
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.925
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.045
$ClO^-(ac) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$	0.89
$OOH^-(ac) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow 3\ OH^-(ac)$	0.88
$2\ NH_2OH(ac) + 2\ e^- \longrightarrow N_2H_4(ac) + 2\ OH^-(ac)$	0.74
$ClO_3^-(ac) + 3\ H_2O + 6\ e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 6\ OH^-(ac)$	0.62
$MnO_4^-(ac) + 2\ H_2O + 3\ e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4\ OH^-(ac)$	0.588
$MnO_4^-(ac) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(ac)$	0.564
$NiO_2(s) + 2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\ OH^-(ac)$	0.49
$Ag_2CrO_4(s) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + CrO_4^{2-}(ac)$	0.446
$O_2(g) + 2\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow 4\ OH^-(ac)$	0.40
$ClO_4^-(ac) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow ClO_3^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$	0.36
$Ag_2O(s) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s) + 2\ OH^-(ac)$	0.34
$2\ NO_2^-(ac) + 3\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow N_2O(g) + 6\ OH^-(ac)$	0.15
$N_2H_4(ac) + 2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow 2\ NH_3(ac) + 2\ OH^-(ac)$	0.10
$[Co(NH_3)_6]^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}(ac)$	0.10
$HgO(s) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow Hg(\ell) + 2\ OH^-(ac)$	0.0984
$O_2(g) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow OOH^-(ac) + OH^-(ac)$	0.076
$NO_3^-(ac) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow NO_2^-(ac) + 2\ OH^-(ac)$	0.01
$MnO_2(s) + 2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2\ OH^-(ac)$	−0.05
$CrO_4^{2-}(ac) + 4\ H_2O + 3\ e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5\ OH^-(ac)$	−0.12
$Cu(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Cu(s) + 2\ OH^-(ac)$	−0.36
$Fe(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-(ac)$	−0.56
$2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$	−0.8277
$2\ NO_3^-(ac) + 2\ H_2O + 2\ e^- \longrightarrow N_2O_4(g) + 4\ OH^-(ac)$	−0.85
$Fe(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Fe(s) + 2\ OH^-(ac)$	−0.877
$SO_4^{2-}(ac) + H_2O + 2\ e^- \longrightarrow SO_3^{2-}(ac) + 2\ OH^-(ac)$	−0.93
$N_2(g) + 4\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow N_2H_4(ac) + 4\ OH^-(ac)$	−1.15
$[Zn(OH)_4]^{2-}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) + 4\ OH^-(ac)$	−1.22
$Zn(OH)_2(s) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) + 2\ OH^-(ac)$	−1.245
$[Zn(CN)_4]^{2-}(ac) + 2\ e^- \longrightarrow Zn(s) + 4\ CN^-(ac)$	−1.26
$Cr(OH)_3(s) + 3\ e^- \longrightarrow Cr(s) + 3\ OH^-(ac)$	−1.30
$SiO_3^{2-}(ac) + 3\ H_2O + 4\ e^- \longrightarrow Si(s) + 6\ OH^-(ac)$	−1.70

APÉNDICE J

Valores termodinámicos selectos*

Especies	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
Aluminio			
Al(s)	0	28.3	0
$AlCl_3$(s)	−704.2	110.67	−628.8
Al_2O_3(s)	−1675.7	50.92	−1582.3
Azufre			
S(s, rómbico)	0	31.80	0
S(g)	278.805	167.821	238.250
S_2Cl_2(g)	−18.4	331.5	−31.8
SF_6(g)	1209.	291.82	−1105.3
H_2S(g)	−20.63	205.79	−33.56
SO_2(g)	−296.830	248.22	−300.194
SO_3(g)	−395.72	256.76	−371.06
$SOCl_2$(g)	−212.5	309.77	−198.3
H_2SO_4(ℓ)	−813.989	156.904	−690.003
H_2SO_4(ac)	−909.27	20.1	−744.53
Bario			
$BaCl_2$(s)	−858.6	123.68	−810.4
BaO(s)	−553.5	70.42	−525.1
$BaSO_4$(s)	−1473.2	132.2	−1362.2
Berilio			
Be(s)	0	9.5	0
$Be(OH)_2$(s)	−902.5	51.9	−815.0
Bromo			
Br(g)	111.884	175.022	82.396
Br_2(ℓ)	0	152.2	0
Br_2(g)	30.907	245.463	3.110
BrF_3(g)	−255.60	292.53	−229.43
HBr(g)	−36.40	198.695	−53.45
Calcio			
Ca(s)	0	41.42	0
Ca(g)	178.2	158.884	144.3
Ca^{2+}(g)	1925.90	—	—

Especies	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
CaC_2(s)	−59.8	69.96	−64.9
$CaCO_3$(s; calcita)	−1206.92	92.9	−1128.79
$CaCl_2$(s)	−795.8	104.6	−748.1
CaF_2(s)	−1219.6	68.87	−1167.3
CaH_2(s)	−186.2	42.	−147.2
CaO(s)	−635.09	39.75	−604.03
CaS(s)	−482.4	56.5	−477.4
$Ca(OH)_2$(s)	−986.09	83.39	−898.49
$Ca(OH)_2$(ac)	−1002.82	−74.5	−868.07
$CaSO_4$(s)	−1434.11	106.7	−1321.79
Carbono			
C(s, grafito)	0	5.740	0
C(s, diamante)	1.895	2.377	2.900
C(g)	716.682	158.096	671.257
CCl_4(ℓ)	−135.44	216.40	−65.21
CCl_4(g)	−102.9	309.85	−60.59
$CHCl_3$(líq)	−134.47	201.7	−73.66
$CHCl_3$(g)	−103.14	295.71	−70.34
CH_4(g, metano)	−74.81	186.264	−50.72
C_2H_2(g, etino)	226.73	200.94	209.20
C_2H_4(g, eteno)	52.26	219.56	68.15
C_2H_6(g, etano)	−84.68	229.60	−32.82
C_3H_8(g, propano)	−103.8	269.9	−23.49
C_6H_6(ℓ, benceno)	49.03	172.8	124.5
C_6H_{14}(ℓ)	−198.782	296.018	−4.035
C_8H_{18}(ℓ)	−249.952	361.205	6.707
CH_3OH(ℓ, metanol)	−238.66	126.8	−166.27
CH_3OH(g, metanol)	−200.66	239.81	−161.96
C_2H_5OH(ℓ, etanol)	−277.69	160.7	−174.78
C_2H_5OH(g, etanol)	−235.10	282.70	−168.49
CH_3COOH(ℓ)	−276.981	160.666	−173.991
CO(g)	−110.525	197.674	−137.168
CO_2(g)	−393.509	213.74	−394.359
CS_2(g)	117.36	237.84	67.12
$COCl_2$(g)	−218.8	283.53	−204.6
Cesio			
Cs(s)	0	85.23	0
Cs^+(g)	457.964	—	—
CsCl(s)	−443.04	101.17	−414.53
Cinc			
Zn(s)	0	41.63	0
$ZnCl_2$(s)	−415.05	111.46	−369.398
ZnO(s)	−348.28	43.64	−318.30
ZnS(s, esfalerita)	−205.98	57.7	−201.29

Especie	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
Cloro			
Cl(g)	121.679	165.198	105.680
Cl^-(g)	−233.13	—	—
Cl_2(g)	0	223.066	0
HCl(g)	−92.307	186.908	−95.299
HCl(ac)	−167.159	56.5	−131.228
Cromo			
Cr(s)	0	23.77	0
Cr_2O_3(s)	−1139.7	81.2	−1058.1
$CrCl_3$(s)	−556.5	123.0	−486.1
Cobre			
Cu(s)	0	33.150	0
CuO(s)	−157.3	42.63	−129.7
$CuCl_2$(s)	−220.1	108.07	−175.7
Estaño			
Sn(s, blanco)	0	51.55	0
Sn(s, gris)	−2.09	44.14	0.13
$SnCl_4$(ℓ)	−511.3	248.6	−440.1
$SnCl_4$(g)	−471.5	365.8	−432.2
SnO_2(s)	−580.7	52.3	−519.6
Flúor			
F_2(g)	0	202.78	0
F(g)	78.99	158.754	61.91
F^-(g)	−255.39	—	—
F^-(ac)	−332.63	−13.8	−278.79
HF(g)	−271.1	173.779	−273.2
HF(ac)	−332.63	−13.8	−278.79
Fósforo			
P_4(s, blanco)	0	164.36	0
P_4(s, rojo)	−70.4	91.2	−48.4
P(g)	314.64	163.193	278.25
PH_3(g)	5.4	310.23	13.4
PCl_3(g)	−287.0	311.78	−267.8
P_4O_{10}(s)	−2984.0	228.86	−2697.7
H_3PO_4(s)	−1279.0	110.5	−1119.1
Hidrógeno			
H_2(g)	0	130.684	0
H(g)	217.965	114.713	203.247
H^+(g)	1536.202	—	—
H_2O(ℓ)	−285.830	69.91	−237.129

Especies	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
$H_2O(g)$	−241.818	188.825	−228.572
$H_2O_2(\ell)$	−187.78	109.6	−120.35
Hierro			
Fe(s)	0	27.78	0
FeO(s)	−272.	—	—
Fe_2O_3(s, hematita)	−824.2	87.40	−742.2
Fe_3O_4(s, magnetita)	−1118.4	146.4	−1015.4
$FeCl_2(s)$	−341.79	117.95	−302.30
$FeCl_3(s)$	−399.49	142.3	−344.00
FeS_2(s, pirita)	−178.2	52.93	−166.9
$Fe(CO)_5(\ell)$	−774.0	338.1	−705.3
Litio			
Li(s)	0	29.12	0
$Li^+(g)$	685.783	—	—
LiOH(s)	−484.93	42.80	−438.95
LiOH(ac)	−508.48	2.80	−450.58
LiCl(s)	−408.701	59.33	−384.37
Magnesio			
Mg(s)	0	32.68	0
$MgCl_2(g)$	−641.32	89.62	−591.79
MgO(s)	−601.70	26.94	−569.43
$Mg(OH)_2(s)$	−924.54	63.18	−833.51
MgS(s)	−346.0	50.33	−341.8
Mercurio			
$Hg(\ell)$	0	76.02	0
$HgCl_2(s)$	−224.3	146.0	−178.6
HgO(s, rojo)	−90.83	70.29	−58.539
HgS(s, rojo)	−58.2	82.4	−50.6
Níquel			
Ni(s)	0	29.87	0
NiO(s)	−239.7	37.99	−211.7
$NiCl_2(s)$	−305.332	97.65	−259.032
Nitrógeno			
$N_2(g)$	0	191.61	0
N(g)	472.704	153.298	455.563
$NH_3(g)$	−46.11	192.45	−16.45
$N_2H_4(\ell)$	50.63	121.21	149.34
$NH_4Cl(s)$	−314.43	94.6	−202.87
$NH_4Cl(ac)$	−299.66	169.9	−210.52

Especies	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
NH_4NO_3(s)	−365.56	151.08	−183.87
NH_4NO_3(ac)	−399.87	259.8	−190.56
NO(g)	90.25	210.76	86.55
NO_2(g)	33.18	240.06	51.31
N_2O(g)	82.05	219.85	104.20
N_2O_4(g)	9.16	304.29	97.89
NOCl(g)	51.71	261.69	66.08
HNO_3(ℓ)	−174.10	155.60	−80.71
HNO_3(g)	−135.06	266.38	−74.72
HNO_3(ac)	−207.36	146.4	−111.25
Oxígeno			
O_2(g)	0	205.138	0
O(g)	249.170	161.055	231.731
O_3(g)	142.7	238.93	163.2
Plata			
Ag(s)	0	42.55	0
Ag_2O(s)	−31.05	121.3	−11.20
AgCl(s)	−127.068	96.2	−109.789
$AgNO_3$(s)	−124.39	140.92	−33.41
Plomo			
Pb(s)	0	64.81	0
$PbCl_2$(s)	−359.41	136.0	−314.10
PbO(s, amarillo)	−217.32	68.70	−187.89
PbS(s)	−100.4	91.2	−98.7
Potasio			
K(s)	0	64.18	0
KCl(s)	−436.747	82.59	−409.14
$KClO_3$(s)	−397.73	143.1	−296.25
KI(s)	−327.90	106.32	−324.892
KOH(s)	−424.764	78.9	−379.08
KOH(ac)	−482.37	91.6	−440.50
Silicio			
Si(s)	0	18.83	0
$SiBr_4$(ℓ)	−457.3	277.8	−443.8
SiC(s)	−65.3	16.61	−62.8
$SiCl_4$(g)	−657.01	330.73	−616.98
SiH_4(g)	34.3	204.62	56.9
SiF_4(g)	−1614.94	282.49	−1572.65
SiO_2(s, cuarzo)	−910.94	41.84	−856.64

Especies	ΔH_f°(298.15K) kJ/mol	S°(298.15K) J/K · mol	ΔG_f°(298.15K) kJ/mol
Soluciones acuosas			
Ca^{2+}(ac)	−542.96	−55.2	−553.04
CO_3^{2-}(ac)	−676.26	−53.1	−528.10
H^+(ac)	0	0	0
HCO_2^-(ac)	−410	91.6	−335
HCO_2H(ac)	−410	164	−356
HCO_3^-(ac)	−691.11	95.0	−587.06
H_2CO_3(ac)	−698.7	191	−623.42
OH^-(ac)	−229.94	−10.54	−157.30
Sodio			
Na(s)	0	51.21	0
Na(g)	107.32	153.712	76.761
Na^+(g)	609.358	—	—
NaBr(s)	−361.062	86.82	−348.983
NaCl(s)	−411.153	72.13	−384.138
NaCl(g)	−176.65	229.81	−196.66
NaCl(ac)	−407.27	115.5	−393.133
NaOH(s)	−425.609	64.455	−379.484
NaOH(ac)	−470.114	48.1	−419.150
Na_2CO_3(s)	−1130.68	134.98	−1044.44
Titanio			
Ti(s)	0	30.63	0
$TiCl_4(\ell)$	−804.2	252.34	−737.2
$TiCl_4$(g)	−763.2	354.9	−726.7
TiO_2(s)	−939.7	49.92	−884.5
Yodo			
I_2(s)	0	116.135	0
I_2(g)	62.438	260.69	19.327
I(g)	106.838	180.791	70.250
I^-(g)	−197.	—	—
ICl(g)	17.78	247.551	−5.46

*Tomado de "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", 1982.

APÉNDICE K

Respuestas a las prácticas de resolución de problemas

Capítulo 2

2.1. (a) $650 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ kg}}{10^3 \text{ g}} = 6.50 \times 10^{-4} \text{ kg}$

(b) $4.8 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \times \frac{10^8 \text{ cm}^3}{\text{m}^3} \times \frac{1 \text{ mL}}{1 \text{ cm}^3} = 4.8 \text{ mL}$

2.2. $\frac{165\text{mg}}{\text{dL}} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ dL}}{1 \times 10^{-1} \text{ L}} = 1.65 \text{ g/L}$

2.3. (a) Número de masa = 15 protones + 16 neutrones = 31
(b) Hay 10 protones, 10 electrones y 12 neutrones en un átomo de neón 22 neutral.
(c) El plomo es el elemento 82; $^{207}_{82}\text{Pb}$.

2.4. Los isótopos son $^{24}_{12}\text{Mg}$, $^{25}_{12}\text{Mg}$, $^{26}_{12}\text{Mg}$.

2.5. $75. \text{ g de Nicromo} \times \frac{80 \text{ g de Ni}}{100 \text{ g de Nicromo}} = 60 \text{ g de Ni};$
$75 \text{ g} - 60 \text{ g} = 15 \text{ g de Cr}$

2.6. (a) $1.00 \text{ mg de Mo} \times \frac{1 \text{ g de Mo}}{10^3 \text{ mg de Mo}} \times \frac{1 \text{ mol de Mo}}{95.94 \text{ g de Mo}} =$
$1.04 \times 10^{-5} \text{ mol de Mo}$

(b) $5.00 \times 10^{-3} \text{ mol de Au} \times \frac{196.97 \text{ g de Au}}{1 \text{ mol de Au}} =$
0.985 g de Au

2.7. (a) $0.550 \text{ mol de Mg} \times \frac{24.31 \text{ g de Mg}}{1 \text{ mol de Mg}} = 13.4 \text{ g de Mg}$

(b) $200.0 \text{ cm}^3 \text{ de Pb} \times \frac{11.34 \text{ g de Pb}}{\text{cm}^3 \text{ Pb}} \times \frac{1 \text{ mol de Pb}}{207.2 \text{ g de Pb}} =$
10.95 mol de Pb

Capítulo 3

3.1. (a) $C_{10}H_{11}O_{13}N_5P_3$; (b) $C_{18}H_{27}O_3N$; (c) $C_2H_2O_4$

3.2. (a) Un ion Ca^{4+} es poco probable porque el calcio está en el Grupo 2A cuyos elementos pierden dos electrones para formar iones 2+.
(b) Cr^{2+} es posible porque el cromo es un metal de transición que forma iones 2+ y 3+.
(c) El estroncio es un metal del Grupo 2A y forma iones 2+; por tanto, un ion Sr^- es muy poco probable.

3.3. (a) $In_2(SO_4)_3$ contiene dos iones In^{3+} y dos SO_4^{2-}. Hay 17 átomos en esta unidad formular.
(b) Esta unidad formular contiene tres iones amonio y un ion fosfato, que colectivamente contienen 20 átomos.

$(NH_4)_3 \; PO_4$

15 átomos + 1 átomo + 4 átomos = 20 átomos

3.4.
1. (a) Un ion calcio 2+ y dos iones fluoruro (F^-); (b) Un ion cobalto 2+ y dos iones cloruro (Cl^-); (c) dos iones potasio (K^+) y un ion monohidrógeno fosfato (HPO_4^{2-}).
2. CuBr, bromuro de cobre(I) y $CuBr_2$, bromuro de cobre(II)
3. K_2O y K_2SO_4; SrO y $SrSO_4$

3.5. (a) KH_2PO_4; (b) CuOH; (c) NaClO; (d) NH_4ClO_4; (e) $TiCl_4$; (f) $FeSO_3$

3.6. (a) Soluble: (b) Soluble; (c) Soluble
(d) Poco soluble; (e) Insoluble; (f) Insoluble

3.7. (a) Masas molares: colesterol = 386.6 g/mol; $Mn_2(SO_4)_3$ = 398.1 g/mol

$10.0 \text{ g de colesterol} \times \frac{1 \text{ mol de col.}}{386.6 \text{ g de col.}} = 0.0259 \text{ mol de colesterol}$

$10.0 \text{ g de } Mn_2(SO_4)_3 \times \frac{1 \text{ mol de } Mn_2(SO_4)_3}{398.1 \text{ g de } Mn_2(SO_4)_3} =$
$0.0251 \text{ mol de } Mn_2(SO_4)_3$

(b) Gramos de K_2HPO_4: $0.25 \text{ mol de } K_2HPO_4 \times \frac{174 \text{ g de } K_2HPO_4}{1 \text{ mol } K_2HPO_4} = 44 \text{ g de } K_2HPO_4$

Gramos de cafeína: $0.25 \text{ mol de } C_8H_{10}O_2N_4 \times \frac{194 \text{ g de } C_8H_{10}O_2N_4}{1 \text{ mol } C_8H_{10}O_2N_4} =$
$48 \text{ g de } C_8H_{10}O_2N_4$

3.8. Suponga 100.0 g del óxido.

$$43.64 \text{ g de P} \times \frac{1 \text{ mol de P}}{30.974 \text{ g de P}} = 1.4089 \text{ mol de P}$$

$$56.36 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{15.999 \text{ g de O}} = 3.5227 \text{ mol de O}$$

$$1.4089/1.4089 = 1.000 \text{ mol de P}; \frac{3.5227}{1.4089} = 2.500 \text{ mol de O}$$

$P_{1.000}O_{2.500}$ equivale a una fórmula empírica de P_2O_5, que tiene un peso formular de 141.94 g. La masa molar del óxido de fósforo es de 283.89 g/mol. Si dividimos la masa molar entre entre el peso de la fórmula empírica, $\frac{283.89}{141.94} = 2.000$; así que la fórmula molecular es dos veces la fórmula empírica, o sea, P_4O_{10}.

3.9. Suponga 100.0 g de vitamina C, que contienen

$$40.9 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.01 \text{ g de C}} = 3.41 \text{ mol de C}$$

$$4.58 \text{ g de H} \times \frac{1 \text{ mol de H}}{1.008 \text{ g de H}} = 4.54 \text{ mol de H}$$

$$54.5 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 3.41 \text{ mol de O}$$

Dividiendo entre el valor más pequeño para obtener el mínimo común múltiplo;

$$\frac{3.41 \text{ mol de C}}{3.41} = 1.00 \text{ mol de C}; \frac{4.54 \text{ mol de H}}{3.41} = 1.33 \text{ mol de H};$$

$$\frac{3.41 \text{ mol de O}}{3.41} = 1.00 \text{ mol O}$$

La fórmula empírica es $C_{1.00}H_{1.33}O_{1.00}$, que multiplicada por 3 da $C_3H_4O_3$. El peso de esta fórmula es [3(12.01) + 4(1.008) + 3(16.00)] g = 88.06 g. Si dividimos la masa molar entre este peso, $\frac{176.13 \text{ g}}{88.06 \text{ g}} = 2.000$. La masa molar es dos veces el peso de la fórmula empírica; la fórmula molecular de la vitamina C es $C_6H_8O_6$, dos veces la fórmula empírica.

Capítulo 4

4.1. (a) $Xe(g) + 2\,F_2(g) \longrightarrow XeF_4(g)$
(b) $As_2O_3(s) + 3\,H_2(g) \longrightarrow 2\,As(s) + 3\,H_2O(\ell)$

4.2. (a) $C_3H_8(g) + 5\,O_2(g) \longrightarrow 3\,CO_2(g) + 4\,H_2O(\ell)$
(b) $2\,C_3H_8(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 6\,CO(g) + 8\,H_2O(\ell)$
La formación de dióxido de carbono requiere 5 mol de oxígeno por mol de propano. Sólo hay 3.5 mol de oxígeno por mol de propano cuando se forma monóxido de carbono. Por tanto, no hay suficiente oxígeno presente para que se forme dióxido de carbono.

4.3. (a) $2\,C_5H_{12}O + 15\,O_2 \longrightarrow 10\,CO_2 + 12\,H_2O$
(b) $C_5H_{12}O + 5\,O_2 \longrightarrow 5\,CO + 6\,H_2O$

4.4. (a) Reacción de descomposición: $2\,Al(OH)_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 3\,H_2O(g)$
(b) Reacción de combinación: $Na_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2\,NaOH(ac)$
(c) Reacción de combinación: $S_8(s) + 24\,F_2(g) \longrightarrow 8\,SF_6(g)$
(d) Reacción de intercambio: $3\,NaOH(ac) + H_3PO_4(ac) \longrightarrow Na_3PO_4(ac) + 3\,H_2O(\ell)$
(e) Desplazamiento sencillo: $3\,C(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 3\,CO(g) + 2\,Fe(\ell)$

4.5. (a) Esta reacción de intercambio forma hidróxido de níquel insoluble y cloruro de sodio acuoso.

$$NiCl_2(ac) + 2\,NaOH(ac) \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2\,NaCl(ac)$$

(b) Ésta es una reacción de intercambio que forma bromuro de potasio acuoso y un precipitado de carbonato de calcio.

$$K_2CO_3(ac) + CaBr_2(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2\,KBr(ac)$$

4.6. (a) $2\,Na^+(ac) + 2\,F^-(ac) + Ca^{2+}(ac) + 2\,CH_3COO^-(ac) \longrightarrow CaF_2(s) + 2\,Na^+(ac) + 2\,CH_3COO^-(ac)$

$$Ca^{2+}(ac) + 2\,F^-(ac) \longrightarrow CaF_2(s)$$

(b) $2\,NH_4^+(ac) + S^{2-}(ac) + Fe^{2+}(ac) + 2\,Cl^-(ac) \longrightarrow FeS(s) + 2\,NH_4^+(ac) + 2\,Cl^-(ac)$

$$Fe^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow FeS(s)$$

4.7. (a) Ácido sulfúrico e hidróxido de magnesio
(b) Ácido carbónico e hidróxido de estroncio

4.8. Los números de oxidación de Fe y Sb son cero (Regla 1). Los números de oxidación en Sb_2S_3 son +3 para Sb^{3+} y −2 para S^{2-} (Reglas 2 y 4); los números de oxidación en FeS son +2 para Fe^{2+} y −2 para S^{2-} (Reglas 2 y 4).

4.9. Las reaccionaes (a) y (b) sí ocurren. El aluminio está arriba del cobre y el cromo en la tabla 4.5; por tanto, el aluminio se oxida y actúa como agente reductor en las reacciones (a) y (b). En la reacción (a), Cu^{2+} se reduce y es el agente oxidante. En la reacción (b) Cr^{3+} es el agente oxidante y se reduce a Cr metálico. Las reacciones (c) y (d) no ocurren porque Pt no puede reducir a H^+ y Au no puede reducir a Ag^+.

Capítulo 5

5.1. $$0.0500 \text{ mol de Al} \times \frac{3 \text{ mol de } Br_2}{2 \text{ mol de Al}} \times \frac{159.81 \text{ g de } Br_2}{1 \text{ mol de } Br_2} = 11.99 \text{ g de } Br_2$$

5.2. (a) $$0.300 \text{ mol de casiterita} \times \frac{1 \text{ mol de Sn}}{1 \text{ mol de casiterita}} \times \frac{118.7 \text{ g de Sn}}{1 \text{ mol de Sn}} = 35.6 \text{ g de Sn}$$

(b) $$35.6 \text{ g de Sn} \times \frac{1 \text{ mol de Sn}}{118.7 \text{ g de Sn}} \times \frac{2 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de Sn}} \times \frac{12.01 \text{ g de C}}{1 \text{ mol de C}} = 7.20 \text{ g de C}$$

5.3. (a) $$57 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.0 \text{ g de C}} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{2 \text{ mol de C}} \times \frac{16 \text{ g de O}}{1 \text{ mol de O}} = 38 \text{ g de O}$$

(b) $$57 \text{ g de C} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{12.0 \text{ g de C}} \times \frac{2 \text{ mol de CO}}{2 \text{ mol de C}} \times \frac{28.0 \text{ g de O}}{1 \text{ mol de CO}} = 1.3 \times 10^2 \text{ g de CO}$$

5.4. (a) $CS_2(\ell) + 3\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ SO_2(g)$
(b) Determine la cantidad de CO_2 producida por cada reactivo; el reactivo limitante produce la cantidad más baja.

$$3.5 \text{ g de } CS_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CS_2}{76.0 \text{ g } CS_2} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{1 \text{ mol de } CS_2} \times \frac{44.0 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = 2.0 \text{ g de } CO_2$$

$$17.5 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{31.998 \text{ g de } O_2} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{3 \text{ mol de } O_2} \times \frac{44.01 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = 8.02 \text{ g de } CO_2$$

Por tanto, el CS_2 es el reactivo limitante.
(c) El rendimiento de SO_2 debe calcularse utilizando el reactivo limitante, CS_2.

$$3.5 \text{ g de } CS_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CS_2}{76.0 \text{ g de } CS_2} \times \frac{2 \text{ mol de } SO_2}{1 \text{ mol de } CS_2} \times \frac{64.1 \text{ g de } SO_2}{1 \text{ mol de } SO_2} = 5.9 \text{ g de } SO_2$$

5.5.

	SiO_2	C	SiC	CO
Cantidad inicial	83.19 mol	416.3 mol	0 mol	0 mol
Cambio al ocurrir la reacción	−83.19 mol	−250 mol	+83.19 mol	+167 mol
Cantidad al término de la reacción	0 mol	166 mol	83.2 mol	167 mol

5.6. $$2.50 \text{ g de Cu} \times \frac{1 \text{ mol de Cu}}{63.55 \text{ g de Cu}} \times \frac{8 \text{ mol de } Cu_2S}{16 \text{ mol de } Cu_2S} \times \frac{159.17 \text{ g de } Cu_2S}{1 \text{ mol de } Cu_2S} = 3.13 \text{ g}$$

$$\% \text{ de rendimiento} = \frac{2.53 \text{ g}}{3.13 \text{ g}} \times 100\% = 80.8\%; \text{ cumplió con la norma.}$$

5.7. $$1.72 \text{ g de Mg} \times \frac{1 \text{ mol de Mg}}{24.31 \text{ g de Mg}} \times \frac{1 \text{ mol de } MgCl_2}{1 \text{ mol de Mg}} \times \frac{95.21 \text{ g de } MgCl_2}{1 \text{ mol de } MgCl_2} = 6.74 \text{ g de } MgCl_2$$

Puesto que sólo se produjeron 6.46 g de $MgCl_2$, es probable que el magnesio metálico no haya sido puro. su pureza es $\frac{6.46 \text{ g}}{6.74 \text{ g}} \times 100\% = 95.8\%$.

5.8. (a) $$491 \text{ mg de } CO_2 \times \frac{1 \text{ g de } CO_2}{10^3 \text{ mg de } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{44.01 \text{ g de } CO_2} \times \frac{1 \text{ mol de C}}{1 \text{ mol de } CO_2}$$

$$= 1.116 \times 10^{-2} \text{ mol de C}; 1.116 \times 10^{-2} \text{ mol de C} \times \frac{12.01 \text{ g C}}{1 \text{ mol C}}$$

$$= 0.1334 \text{ g de C} = 133.4 \text{ mg de C}$$

$$100 \text{ mg de } H_2O \times \frac{1 \text{ g de } H_2O}{10^3 \text{ mg de } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.02 \text{ g de } H_2O} \times \frac{2 \text{ moles de H}}{1 \text{ mol de } H_2O} = 1.110 \times 10^{-2} \text{ mol de H}; 1.110 \times 10^{-2} \text{ mol de H}$$

$$\times \frac{1.008 \text{ g de H}}{1 \text{ mol de H}} = 1.119 \times 10^{-2} \text{ g de H} = 11.2 \text{ mg de H}$$

La masa de oxígeno en el compuesto

= masa total − (masa de C + masa de H)
= 175 mg − (133.4 mg de C + 11.2 mg de H) = 30 mg de O

Los moles de oxígeno son

$$30 \text{ mg de O} \times \frac{1 \text{ g de O}}{10^3 \text{ mg de O}} \times \frac{1 \text{ mol de O}}{16.00 \text{ g de O}} = 1.875 \times 10^{-3} \text{ mol de O}$$

La fórmula empírica puede deducirse a partir de las relaciones molares de los elementos:

$$\frac{1.116 \times 10^{-2} \text{ mol de C}}{1.875 \times 10^{-3} \text{ mol de O}} = 5.952 \text{ mol de C/mol de O}$$

$$\frac{1.110 \times 10^{-2} \text{ mol de H}}{1.875 \times 10^{-3} \text{ mol de O}} = 5.920 \text{ mol de H/mol de O}$$

$$\frac{1.875 \times 10^{-3} \text{ mol de O}}{1.875 \times 10^{-3} \text{ mol de O}} = 1.000 \text{ mol de O}$$

La fórmula empírica del fenol es C_6H_6O.
(b) Se necesita la masa molar para determinar la fórmula real.

5.9. $$\text{Molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

$$36.0 \text{ g de } Na_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol de } Na_2SO_4}{142.1 \text{ g de } Na_2SO_4} = 0.2533 \text{ mol de } Na_2SO_4$$

$$\text{Molaridad} = \frac{0.2533 \text{ mol}}{0.750 \text{ L}} = 0.338 \text{ molar}$$

5.10. Molaridad(conc) × volumen(conc) = molaridad(dil) × volumen(dil)

$$\text{Volumen(conc)} = \frac{0.150 \text{ molar} \times 0.050 \text{ L}}{0.500 \text{ molar}} = 0.015 \text{ L}$$

5.11. (a) 1.00 L de 0.125 M Na_2CO_3 contienen 0.125 mol de Na_2CO_3.

$$0.125 \text{ mol} \times \frac{105.99 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 13.2 \text{ g } Na_2CO_3$$

Prepare la solución al añadir 13.2 g de Na_2CO_3 a un matraz volumétrico, disuelva y mezcle perfectamente, y agregue suficiente agua hasta que la solución tenga un volumen de 1.0 L.
(b) Use agua para diluir un volumen específico de la solución 0.125 M a 100 mL.

$$\text{Vol(conc)} = \frac{0.0500 \text{ M} \times 0.100 \text{ L}}{0.125 \text{ M}} = 0.040 \text{ L} = 40 \text{ mL de solución } 0.125 \text{ M}$$

Por tanto, coloque 40 mL de la solución más concentrada en un recipiente y agregue agua hasta que el volumen de la solución sea 100 mL.

(c) 500 L de $KMnO_4$ 0.215 M contienen 17.0 g de $KMnO_4$.

$$0.500 \text{ L} \times \frac{0.215 \text{ mol de } KMnO_4}{1 \text{ L}} = 0.1075 \text{ mol de } KMnO_4$$

$$0.1075 \text{ mol de } KMnO_4 \times \frac{158.0 \text{ g de } KMnO_4}{1 \text{ mol de } KMnO_4} = 17.0 \text{ g de } KMnO_4$$

Ponga 17.0 g de $KMnO_4$ en un recipiente y añada agua hasta que el volumen de la solución sea 500 mL.

(d) Diluya la solución más concentrada añadiendo suficiente agua a 52.3 mL de $KMnO_4$ 0.215 M hasta que el volumen de la solución sea 250 mL.

$$\text{Vol(conc)} = \frac{0.00450 \text{ M} \times 0.250 \text{ L}}{0.0215 \text{ M}} = 0.0523 \text{ L} = 52.3 \text{ mL}$$

5.12. $1.2 \times 10^{10} \text{ kg} \times \frac{10^3 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.2 \text{ g}} = 1.0 \times 10^{13}$ g de salmuera

Capítulo 6

6.1. (a) $160 \text{ cal} \times \frac{1000\text{cal}}{\text{cal}} \times \frac{4.184 \text{ J}}{\text{cal}} = 6.7 \times 10^5 \text{ J}$

(b) 75 W = 75 J/s; 75 J/s × 3.0 h × 60 min/h × 60 s/min = 8.1×10^5 J

(c) $16 \text{ kJ} \times \frac{1 \text{ kcal}}{4.184 \text{ kJ}} = 3.8 \text{ kcal}$

6.2. $q_{agua} = -q_{hierro}$

$$(4.184 \text{ J/g °C}) (1000 \text{ g}) (32.8 \text{ °C} - 20.0 \text{ °C}) = -(0.451 \text{ J/g °C}) (400 \text{ g}) (32.8 \text{ °C} - T_i)$$

$$T_i = (297 + 32.8) \text{ °C} = 330 \text{ °C}$$

6.3. (a) $10.0 \text{ g de } I_2 \times \frac{1 \text{ mol de } I_2}{253.8 \text{ g de } I_2} \times \frac{62.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol } I_2} = 2.46 \text{ kJ}$

(b) $3.42 \text{ g de } I_2 \times \frac{1 \text{ mol de } I_2}{253.8 \text{ g de } I_2} \times \frac{-62.4 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } I_2} = -0.841 \text{ kJ} = -841 \text{ J}$

Este proceso es el inverso del de la parte (a), así que $\Delta H°$ es negativo. Esto implica que el proceso es exotérmico. La cantidad de energía transferida es 841 kJ.

6.4. $\Delta H° = \{(2 \text{ mol de H—H}) D_{H—H} + (1 \text{ mol de O=O}) D_{O=O}\} - \{(4 \text{ mol de O—H}) D_{O—H} = (2 \times 436 + 1 \times 498 - 4 \times 463)$ kJ = −482 kJ

6.5. Según la ecuación termoquímica, se transfieren 285.8 kJ por mol de agua líquida descompuesta. Por tanto,

$$12.6 \text{ g de } H_2O \times + \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.02 \text{ g de } H_2O} \times \frac{285.8 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } H_2O} = 200. \text{ kJ}$$

6.6. *Nota*: Hay un error en la respuesta y la explicación del ejemplo de resolución de problemas 6.6 de la pág. 249. La respuesta debe ser −462 kJ. $\Delta H°$ es negativo porque la reacción es exotérmica. Puesto que la temperatura de la solución aumentó, la transferencia de energía fue de la reacción al entorno. La cantidad de energía transferida al entorno a presión constante es de 15.21 kJ, así que el cambio de entalpía del sistema de reacción es de −15.21 kJ. Así, la última ecuación de la explicación debe tener un signo menos y el resultado debe ser −462 kJ.

El volumen de las soluciones iniciales es 200 mL, que corresponde a 200 g de solución. Las cantidades de reactivos son 0.10 mol de H^+ (ac) y 0.10 mol de OH^-(ac), así que se forma 0.10 mol de H_2O.

$$0.10 \text{ mol de } H_2O \times -\frac{58.7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol de } H_4O} = -5.87 \text{ kJ}$$

Puesto que $\Delta H°$ es negativo, se transfiere energía al agua y su temperatura aumenta.

$$\Delta T° = \frac{q}{c \times m} = \frac{5.87 \times 10^3 \text{ J}}{(4.184 \text{ J/g °C})(200 \text{ g})} = 7.0 \text{ °C}$$

La temperatura final será (20.4 + 7.0) °C = 27.4 °C.

6.7.

$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	$\Delta H° = -393.5$ kJ
$CO_2(g) \longrightarrow CO(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$	$\Delta H° = 283.0$ kJ
$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO(g)$	$\Delta H° = -110.5$ kJ

6.8. Para la reacción dada,

$$\Delta H° = \{(6 \text{ mol de } CO_2(g)) \times \Delta H_f°(CO_2(g)) + 5 \text{ mol de } H_2O(\ell)) \times \Delta H_f°(H_2O(\ell))\}$$
$$- \{(2 \text{ mol de } (C_3H_5(NO_3)_3(\ell)) \times \Delta H_f° (C_3H_5(NO_3)_3(\ell))\}$$
$$= \{6(-393.509) + 5(-285.830) - 2(-364)\}\text{kJ}$$
$$= -3.06 \times 10^3 \text{ kJ}$$

Para 10.0 g de nitroglicerina (nitro),

$$q = 10.0 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mol de nitro}}{227.09 \text{ g}} \times \frac{-3.06 \times 10^3 \text{ kJ}}{2 \text{ mol de nitro}} = -67.4 \text{ kJ}$$

(Los 2 mol de nitro del último factor provienen del coeficiente 2 de la nitroglicerina en la ecuación.)

Capítulo 7

7.1.

(a) $\Delta S° = 2 \text{ mol de CO(g)} \times S°(CO(g) + 1 \text{ mol de } O_2(g) \times S°(O_2(g)) - 2 \text{ mol de } CO_2(g) \times S°(CO_2(g))$
$= \{2 \times (197.674) + (205.138) - 2 \times (213.74)\}$ J/K
$= 173.01$ J/K

(b) $\Delta S° = 1 \text{ mol de NaCl(ac)} \times S°(NaCl(ac)) - 1 \text{ mol de NaCl(s)} \times S°(NaCl(s))$
$= \{115.5 - 72.8\}$ J/K
$= 42.7$ J/K

(c) $\Delta S° = 1 \text{ mol de MgO(s)} \times S°(MgO(s)) + 1 \text{ mol de } CO_2(g) \times S° (CO_2(g)) - 1 \text{ mol de } MgCO_3(s) \times S°(MgCO_3(s))$

$= \{26.94 + 213.74 - 65.854\}$ J/K
$= 174.83$ J/K

7.2. (a) $\Delta H^\circ = \{(-238.66) - (-100.525)\}\text{kJ} = -128.14$ kJ
$\Delta S^\circ = \{(126.8) - 197.674 - 2 \times (130.684)\}$ J/K
$= -332.2$ J/K
$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$
$= -128.14 \times 10^3 \text{ J} - 298.15 \text{ K} \times (-332.2 \text{ J/K})$
$= -29.09 \times 10^3 \text{ J} = -29.09$ kJ

(b) $\Delta G^\circ = [-166.27 - (-137.168)]\text{kJ} = -29.10$ kJ. Los dos resultados concuerdan.
(c) ΔG° es negativo. La reacción favorece a los productos a 298.15 K. Dado que ΔS° es negativo, a temperaturas muy altas la reacción favorecerá a los reactivos.

Capítulo 8

8.1. Utilizando $\lambda = \frac{c}{\nu}$ $\quad \lambda = \frac{2.998 \times 10^8 \text{m s}^{-1}}{104.5 \times 10^6 \text{ s}^{-1}} = 2.869$ m

8.2. (a) Un fotón de radiación ultravioleta tiene más energía porque ν es mayor en la región espectral del uv que en la región de microondas. (b) Un fotón de luz azul tiene más energía porque la porción azul del espectro visible tiene una frecuencia más alta que la porción verde. (c) Diez fotones azules con $\lambda = 460$ nm tendrían una energía de 10 hc/λ

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \left(\frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{460 \times 10^{-9} \text{ m}}\right) \times 10 = 4.32 \times 10^{-18} \text{ J}$$

mientras que 15 fotones rojos con $\lambda = 695$ nm tendrían una energía de 15 hc/λ

$$6.626 \times 10^{-34} \text{ J s}^{-1} \left(\frac{2.998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}}{695 \times 10^{-9} \text{ m}}\right) \times 15 = 4.29 \times 10^{-18} \text{ J}$$

Por tanto, los 10 fotones azules tienen más energía.

8.3. Para el azufre, (a) [Ne] $3s^23p^4$. (b) Para los electrones $n = 3$ electrones, [↑↓] [↑↓][↑][↑].

8.4. (a) La configuración electrónica general de los átomos del Grupo 3A es ns^2np^1. (b) La carga del ion formado a partir de un átomo de Ga deberá ser 3+, por la pérdida de los tres electrones de valencia. (c) La configuración electrónica del ion Ga^{3+} es [Ar]$3d^{10}$.

8.5. (a) La configuración electrónica del átomo de níquel es [Ar]$4s^23d^8$. (b) El diagrama de cuadros de orbitales para los electrones exteriores del átomo de Ni es

3d: [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑] 4s: [↑↓]. El átomo de Ni tiene dos electrones no apareados.

(c) El diagrama de cuadros de orbitales para el ion Ni^{2+} es

3d: [↑↓][↑↓][↑↓][↑][↑] (sólo se eliminan los dos electrones 4*s* al formarse el ion Ni^{2+}), así que también tiene dos electrones no apareados.

Capítulo 9

9.1. (a) F—N̈—F con F unido al N

(b) H—N̈—N̈—H, con un H unido a cada N

(c) $[\text{:}\ddot{\text{O}}\text{—S(—}\ddot{\text{O}}\text{:)}_3]^{2-}$ (S central unido a cuatro O, cada uno con tres pares libres)

9.2. (a) $[\text{:N}\equiv\text{O:}]^+$ (b) H—C≡N:

9.3. (a) :F̤̈—Be—F̤̈: (b) :Ö—C̤̈l—Ö: (c) P central unido a cinco :Cl: (d) $[\text{H—B—H}]^+$ (e) I central unido a siete :F:

BeF_2—no hay un octeto alrededor del átomo de Be central; ClO_2—número impar de electrones alrededor del Cl; PCl_5 —más de cuatro pares de electrones alrededor del átomo de P central; BH_2^+—sólo dos pares de electrones alrededor del átomo de B central; IF_7—el yodo tiene siete pares de electrones compartidos.

9.4. (a) Si es un átomo más grande que S. (b) Br es un átomo más grande que Cl. (c) La mayor densidad electrónica del triple enlace junta más los átomos de N≡O que la menor densidad electrónica del doble enlace N=O.

9.5. 1-bromo-2-cloro-2-buteno puede tener isómeros *cis* y *trans*; 2-metil-2-buteno y 1-buteno no, porque uno de los átomos de carbono de su doble enlace está unido a dos grupos idénticos (CH_3 y H, respectivamente).

(Cl y $BrCH_2$ sobre un C; H y CH_3 sobre el otro, C=C)
cis-1-bromo-2-cloro-2-buteno

(Cl y $BrCH_2$ sobre un C; CH_3 y H sobre el otro, C=C)
trans-1-bromo-2-cloro-2-buteno

9.6. La longitud del enlace N—O en NO_2^- es de 124 pm y es está entre la de un enlace N—O (140 pm) y un enlace N=O (115 pm). Esto indica que el enlace N—O en el ion nitrito no es un enlace sencillo puro ni doble puro, sino intermedio.

9.7. (a) B—Cl es más polar; $\overset{\delta+}{\text{B}}\text{—}\overset{\delta-}{\text{Cl}}$; O—H es más polar; $\overset{\delta-}{\text{O}}\text{—}\overset{\delta+}{\text{H}}$.

9.8. (a) SO_4^{2-}; (b) Cu^{2+}; (c) Cuatro moléculas de NH_3; (d) $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$.

9.9. (a) Dos iones DMG^- por ion Ni^{2+}; (b) Cero; (c) Cinco átomos:

CH_3 CH_3
C—C
HO—N N—O^-
Ni

Capítulo 10

10.1.

Átomo central (subrayado)	Pares de enlace	Pares solitarios	Geometría de pares de elec.	Forma molecular
$\underline{Br}O_3^-$	3	1	Tetraédrica	Pirámide triangular
$\underline{Se}F_2$	2	2	Tetraédrica	Angular
$\underline{C}H_3OH$	4	0	Tetraédrica	Tetraédrica

10.2.

Átomo central (subrayado)	Pares de enlace	Pares solitarios	Geometría de pares de elec.	Forma molecular
$Cl_2\underline{O}$	2	2	Tetraédrica	Angular
$\underline{S}O_3^{2-}$	3	1	Tetraédrica	Triangular plana
$\underline{Si}O_4^{4-}$	4	0	Tetraédrica	Tetraédrica
$H\underline{C}O\underline{N}H\underline{C}H_3$	(tres átomos centrales)			
C	3	0	Triangular plana	Triangular plana
N	3	1	Tetraédrica	Pirámide triangular
C	4	0	Tetraédrica	Tetraédrica

:O:
H—C—N—CH_3
H

10.3. (a) En **HCN**, el átomo de carbono hibridado *sp* se une con enlace sigma con el H y el N, y además tiene dos enlaces pi con el N. El enlace sigma y los dos pi forman el triple enlace C—N. El nitrógeno está hibridado *sp* con un enlace sigma y dos enlaces pi con el carbono; un par solitario está en el orbital híbrido *sp* no de enlace del N.

H—C≡N: (σ, σ, π, π, orbital sp)

(b) El carbono y nitrógeno del doble enlace tienen hibridación sp^2. Los orbitales híbridos sp^2 del C forman enlaces sigma con el H y con el N; el orbital *p* no hibridado del C forma un enlace pi con el orbital *p* no hibridado del N. Los orbitales híbridos sp^2 del N forman enlaces sigma con el carbono y el H; el par solitario del N está en el orbital híbrido sp^2 no enlazante.

H, H, C=N—H (σ, σ, π, σ, σ, orbital sp²)

10.4. (a) El átomo de P central tiene seis pares de enlace, ningún par solitario y tiene hibridación d^2sp^3.
(b) El átomo de I central tiene tres pares de enlace y dos pares solitarios; estos cinco pares de electrones están en orbitales híbridos dsp^3 del I.
(c) En ICl_4^-, el I central tiene cuatro pares de enlace y dos pares solitarios; estos seis pares están en orbitales d^2sp^3.

10.5. (a) $BFCl_2$ es una molécula triangular plana con enlaces B—F y B—Cl polares. La molécula es polar porque el enlace B—F es más polar que los enlaces B—Cl, lo que da un dipolo neto. (b) NH_2Cl es una molécula piramidal triangular con enlaces N—H polares. (N—Cl es un enlace no polar; N y Cl tienen la misma electronegatividad.) Es una molécula polar porque los dipolos N—H no se cancelan; producen un dipolo neto. (c) SCl_2 es una molécula angular polar. Los dipolos del enlace S—Cl polar no se cancelan porque no están dispuestos simétricamente a causa de los dos pares solitarios del S.

10.6. (a) Fuerzas de London (de dispersión) (N_2 es una molécula no polar); (b) Fuerzas de London. Además, las moléculas de agua polares tienen un dipolo neto que puede producir un dipolo inducido en las moléculas de dióxido de carbono no polares; (c) Puentes de hidrógeno, fuerzas dipolo-dipolo y fuerzas de London.

10.7. Un carbono quiral tiene cuatro átomos o grupos distintos unidos a él; por tanto, (b) es quiral. El átomo de C de la parte (a) tiene dos átomos de Cl unidos a él, así que no puede ser quiral; igualmente, el átomo de C de (c) tiene dos átomos de H unidos a él y no es quiral.

Capítulo 11

11.1 Se forman cuatro moléculas de hidrógeno por cada molécula de heptano que se reforma para dar tolueno. La reacción es

$$C_7H_{16} \longrightarrow C_6H_5CH_3 + 4\ H_2$$

11.2 $\text{Energía} = 4.2 \times 10^9 \text{ t de hulla} \times \dfrac{26.4 \times 10^9}{1 \text{ t de hulla}} = 1.1 \times 10^{18} \text{ J}$

$\text{pie}^3 \text{de gas natural} = 1.1 \times 10^{18} \text{ J} \times \dfrac{1 \text{ pie}^3 \text{ de gas natural}}{1.055 \times 10^6 \text{ J}} =$

1.0×10^{12} pie^3 de gas natural

11.3 $CH_3—CH_2—CH(CH_3)—CH(OH)—CH_3$ Éste es un alcohol secundario.

11.4 (a) El primer producto de oxidación de $CH_3CH_2CH_2OH$ es el aldehído, $CH_3CH_2CH{=}O$. El segundo producto de oxidación de $CH_3CH_2CH_2OH$ es el ácido $CH_3CH_2C(=O)—OH$

(b) El producto de oxidación de este alcohol secundario es la cetona $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$

11.5 La reacción de combustión balanceada para el vapor de metanol es

$$CH_3OH(g) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\ H_2O(g)$$

Por la ley de Hess, el calor de combustión del vapor de metanol es

$$\Delta H_{comb} = [\Delta H_f^\circ\ CO_2(g)] + 2[\Delta H_f^\circ H_2O(g)] - 1[\Delta H_f^\circ CH_3OH(g)]$$
$$= -393.509\ kJ/mol + 2(-241.818\ kJ/mol) - (-200.66\ kJ/mol)$$
$$= -676.48\ kJ/mol$$

Para el metanol,

$$-676.48\ kJ/mol\left(\frac{1\ mol}{32.04\ g}\right)\left(\frac{0.791\ g}{1\ mL}\right)\left(\frac{1000\ mL}{L}\right) = -1.67 \times 10^4\ kJ/L$$

El metanol tiene menos energía por litro que el etanol; vea el ejemplo de resolución de problemas 11.5.

11.6 (a) $CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_3$

(b) $CH_3CH_3-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_2CH_3$

11.7 (a) $CH_2{=}CH_2$ (b) $CH_2{=}CHCl$ (c) $CH_2{=}CH$ (con anillo de benceno unido a CH)

11.8 $-CH_2-CH_2-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-C_6H_4-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O-$

11.9 $H_2N-\underset{\underset{\underset{SH}{|}}{CH_2}}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{\underset{C_6H_5}{CH_2}}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{\underset{\underset{OH}{|}}{CH_2}}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$

Capítulo 12

12.1 Con [cisplatino] = 0.020 M,

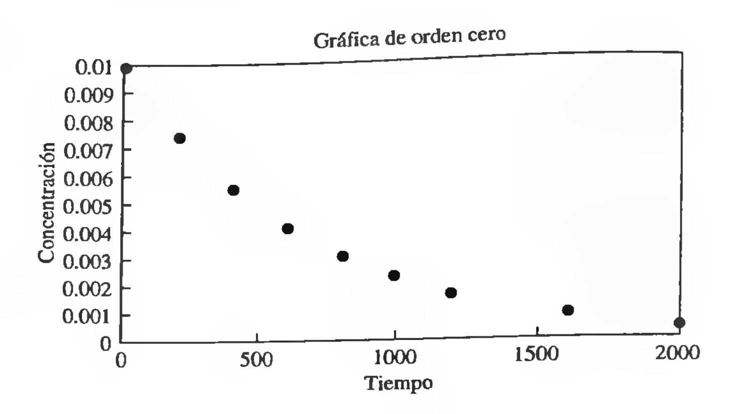
velocidad = k [cisplatino]

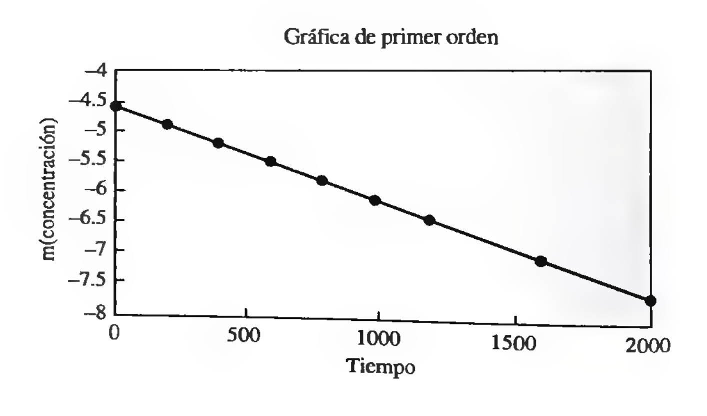
$$= (0.088/h)(0.020\ M)$$
$$= 1.8 \times 10^{-3}\ M/h$$
$$= \frac{1.8 \times 10^{-3}\ M}{hr} \times \frac{1\ h}{60\ min} \times \frac{1\ min}{60\ s}$$
$$= 4.9 \times 10^{-7}\ M/s$$

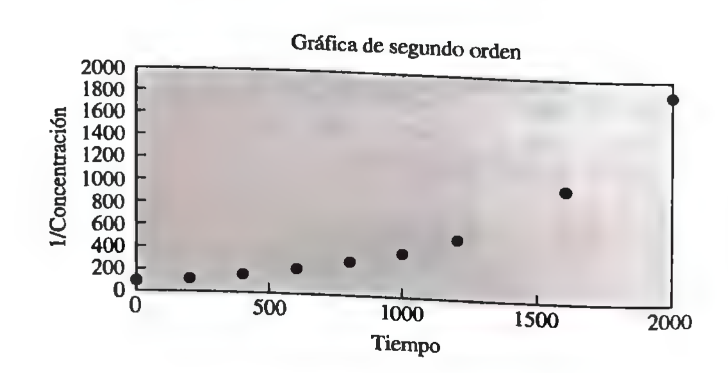
Con [cisplatino] = 0.010 M, la velocidad tiene un valor de la mitad, así que velocidad = 2.4×10^{-7} M/s

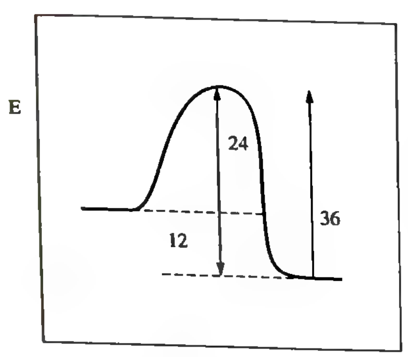
12.2 (a) La reacción es de segundo orden con respecto a NO y de primer orden con respecto a H_2.
(b) Triplicar [NO] incrementará la velocidad en un factor de $3^2 = 9$. Reducir $[H_2]$ a un octavo de su valor original reducirá la velocidad en un factor de 8. El efecto global será un ligero incremento en la velocidad (en un factor de 9/8).

12.3 Si graficamos los datos obtenemos las siguientes curvas. La gráfica de primer orden es lineal y su pendiente es -1.46×10^{-3}/s. De la tabla 12.1, k = −pendiente = $1.46 \times 10^{-3}\ s^{-1}$.









La reacción es exotérmica por 12 kJ/mol

Avance de la reacción

12.5 La ecuación global es la suma de los tres pasos del mecanismo de reacción:

$$2\ NH_3(ac) + OCl^-(ac) \longrightarrow N_2H_4(ac) + Cl^-(ac) + H_2O(\ell)$$

El primer paso es lento, así que la ley de rapidez es la correspondiente a ese paso.

$$\text{velocidad} = k[NH_3][OCl^-]$$

12.6 La forma de la segunda molécula

$$H_2N-C_6H_4-S(=O)_2-NH_2$$

es muy parecida a la del ácido *p*-aminobenzoico y por ello interfiere la capacidad de las bacterias de convertir ácido *p*-aminobenzoico en ácido fólico. Por tanto, es la sulfa.

Capítulo 13

13.1 (a) $K = \dfrac{[H_2S]}{[H_2]}$ (b) $K = \dfrac{[H_2]}{[HCl]}$

(c) $K = \dfrac{[CO]\,[H_2]^3}{[CH_4]\,[H_2O]}$ (d) $K = \dfrac{[HCN]\,[OH^-]}{[CN^-]}$

13.2 $K = \dfrac{[CH_3COO^-]\,[H_3O^+]}{[CH_3COOH]} =$

$$\frac{(0.0296 \times 0.0200)\,(0.0296 \times 0.0200)}{(1 - 0.0296) \times 0.0200}$$

$$= \frac{3.505 \times 10^{-7}}{1.941 \times 10^{-7}} = 1.81 \times 10^{-5}$$

13.3 $AuI(s) \rightleftharpoons Au^+(ac) + I^-(ac)$

$K = [Au^+]\,[I^-] = 1.6 \times 10^{-23}$

Puesto que $[Au^+] = [I^-]$ a causa de la estequiometría de la reacción,

$[Au^+]^2 = 1.6 \times 10^{-23}$ $[Au^+] = \sqrt{1.6 \times 10^{-23}}$

$[Au^+] = 4.0 \times 10^{-12}$ y $[I^-] = 4.0 \times 10^{-12}$

13.4 $K = \dfrac{1}{1.7 \times 10^2} = 5.88 \times 10^{-3}$

	$N_2O_4 \rightleftharpoons$	$2NO_2$
Concentración inicial	0.250	0.125
Cambio durante la reacción	x	$-2x$
Concentración de equilibrio	$0.250 + x$	$0.125 - 2x$

(Porque el valor de K es pequeño, suponemos que parte del NO_2 reacciona para formar N_2O_4, y sea x el incremento en la concentración de N_2O_4.)

$$5.88 \times 10^{-3} = \frac{(0.125 - 2x)^2}{0.250 + x}$$

$$1.47 \times 10^{-3} + 5.88 \times 10^{-3}x = 1.56 \times 10^{-2} - 0.500x + 4x^2$$

$$4x^2 - 0.506x + 1.41 \times 10^{-2} = 0$$

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} = \frac{0.506 \pm \sqrt{0.256 - 0.226}}{8}$$

$x_- = 0.042$

$x_+ = 0.084$

Si $[NO_2] = 0.125 - 2x$, entonces sólo $x-$ es apropiada porque $0.125 - 2(0.084) = -0.045$, y es imposible que $[NO_2] = -0.045$.

Por tanto: $[NO_2] = 0.125 - 2 \times 0.042 = 4.1 \times 10^{-2}$

$[N_2O_4] = 0.250 + 0.042 = 0.292$

Para verificar: $K = \dfrac{(4.1 \times 10^{-2})^2}{0.292} = 5.76 \times 10^{-3}$, que concuerda hasta dos cifras significativas.

13.5 [$\cdot N(=O)(-O)$ $\longleftrightarrow$ $\cdot N(-O)(=O)$] y

[$O=N(-O)-N(=O)-O$ $\longleftrightarrow$ + otras tres estructuras de resonancia]

Puesto que debe romperse un enlace, la reacción debe ser endotérmica. Dado que la reacción es endotérmica, elevar T la desplaza hacia el producto NO_2, lo que explica el color pardo más oscuro a la T más alta en la figura 13.3.

13.6 (a) $\Delta G° = -553.04 - 528.10 - (-1128.79) = 47.65$ kJ/mol

$K_{th} = e^{-\Delta G°/RT} = e^{-(47{,}650\ J/mol)(8.314\ J/K\cdot mol)(298K)}$

$= e^{-19.232} = 4.44 \times 10^{-9}$

(b) $\Delta G° = 0 - 587.06 - (-623.42) = 36.36$ kJ/mol

$K_{th} = e^{-(36{,}360\ J/mol)/(8.314\ J/K\cdot mol)(298K)}$

$= 4.23 \times 10^{-7}$

(c) $\Delta G° = 97.89 - 2(51.31) = -4.73$ kJ/mol

$K_{th} = e^{-(-4.730\ J/mol)/(8.314\ J/K\cdot mol)(298K)} = 6.75$

(a) está cercano al valor de la tabla 13.1. (b) es igual al valor de la tabla 13.1. (c) es muy diferente del valor de la tabla, porque para reacciones en fase gaseosa el estado estándar se refiere a presiones, no a concentraciones.

13.7 $\Delta H° = 2(-46.11) = -92.22$ kJ

$\Delta S° = 2(192.45) - 191.61 - 3(130.684) = -198.762$ J/K

(a) En 298K, $\Delta G° = -92{,}220\ J - 298K\ (-198.762\ J/K)$

$K_{th} = e^{-(-32{,}988\ J/mol)/(8.314\ J/K\cdot mol)(298\ K)} = 6.0 \times 10^5$

(b) En 450 K, $\Delta G° = -92{,}220\ J - 450\ K\ (-198.762\ J/K)$
$K_{th} = e^{-(-2777\ J/mol)/(8.314\ J/K\cdot mol)(450K)} = 2.1$

(c) En 800 K, $\Delta G° = -92{,}220\ J - 800\ K\ (-198.762\ J/K)$
$K_{th} = e^{-(66.790\ J/mol)/(8.314\ J/K\cdot mol)(800\ K)} = 4.4 \times 10^{-5}$

Capítulo 14

14.1 (a) presión en atmósferas = 29.5 pulg Hg ×
$$\frac{1\ atm}{76.0\ cm\ Hg} \times \frac{2.54\ cm}{1\ pulg} = 0.986\ atm$$

(b) presión en mm Hg = 29.5 pulg Hg × $\frac{2.54\ mm}{1\ pulg}$ = 749 mm Hg

(c) presión en bar = 29.5 pulg Hg ×
$$\frac{1.013\ bar}{760.\ mm\ Hg} \times \frac{2.54\ mm}{1\ pulg} = 0.999\ bar$$

(d) presión en kPa = 29.5 pulg Hg × $\frac{101.3\ kPa}{760.\ mm\ Hg} \times \frac{2.54\ mm}{1\ pulg} = 99.9\ kPa$

14.2 presión en bar = 647 mm Hg × $\frac{1.013\ bar}{760.\ mm\ Hg} = 0.862\ bar$

presión en kPa = 647 mm Hg × $\frac{101.3\ kPa}{760.\ mm\ Hg} = 86.2\ kPa$

presión en atm = 647 mm Hg × $\frac{1\ atm}{760.\ mm\ Hg} = 0.851\ atm$

14.3 $V = \frac{nRT}{P} = \frac{(2.64\ mol)(0.0821\ L\ atm/mol\ K)(304\ K)}{0.640\ atm} = 103\ L$

14.4 (a) $V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{(710.\ mm\ Hg)(21\ mL)(299.6\ K)}{(740\ mm\ Hg)(295.4\ K)} = 21\ mL$

(b) $V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{(21\ mL)(299.6\ K)}{(295.4\ K)} = 20\ mL$

14.5 $V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{(1.00\ atm)(400.\ mL)}{(0.750\ atm)} = 533\ mL$

14.6 $V_2 = \frac{V_1T_2}{T_1} = \frac{(236\ mL)(362\ K)}{(304\ K)} = 281\ mL$

14.7 Volumen de NO gaseoso = 1.0 L O_2 × $\frac{2\ L\ NO}{1\ L\ O_2} = 2\ L\ NO$

14.8 cantidad de N_2, $n = \frac{PV}{RT}$ =
$$\frac{(835\ mm\ Hg)\left(\frac{1\ atm}{760\ mmHg}\right)(45.6\ L)}{(0.0821\ L\ atm/mol\ K)\ (295\ K)} = 2.07\ mol$$

cantidad de NaN_3 = 2.07 mol de N_2 × $\frac{2\ mol\ de\ NaN_3}{3\ mol\ de\ N_2}$ = 1.38 mol de NaN_3

masa de NaN_3 = 1.38 mol de NaN_3 × $\frac{65.01\ g\ de\ NaN_3}{1\ mol\ de\ NaN_3}$ = 89.7 g de NaN_3

14.9 $\left(V_{esfera} = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi (10.\ cm)^3 = 4.190\ cm^3 = 4.19\ L\right.$

cantidad de CO_2 gaseoso, $n = \frac{PV}{RT}$ =
$$\frac{(2\ atm)(4.19\ L)}{(0.0821\ L\ atm/mol\ K)(293\ K)} = 0.348\ mol\ de\ CO_2$$

masa de $NaHCO_3$ requerida = 0.348 mol de CO_2 ×
$$\frac{1\ mol\ de\ NaHCO_3}{1\ mol\ de\ CO_2} \times \frac{84.00\ g\ de\ NaHCO_3}{1\ mol\ de\ NaHCO_3} = 29.1\ g\ de\ NaHCO_3$$

14.10 cantidad de gas, $n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.850\ atm)(1.00\ L)}{(0.0821\ L\ atm/mol\ K)(293\ K)}$ = 0.0353 mol

Masa molar = $\frac{1.13\ g}{0.0353\ mol} = 32.0\ g/mol$

Este gas probablemente es oxígeno.

14.11 cantidad de N_2 = 7.0 g de N_2 × $\frac{1\ mol\ de\ N_2}{28.10\ g\ de\ N_2}$ = 0.25 mol de N_2

cantidad de H_2 = 6.0 g de H_2 × $\frac{1\ mol\ de\ H_2}{2.02\ g\ de\ H_2}$ = 3.0 mol de H_2

número total de moles = 3.0 + 0.25 = 3.2 mol

$X_{N_2} = \frac{0.25\ mol}{3.2\ mol} = 0.078 \qquad X_{H_2} = \frac{3.0\ mol}{3.2\ mol} = 0.94$

$P_{N_2} = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.25\ mol)(0.0821\ 1\ atm/mol\ K)(773\ K)}{(5.0\ L)}$ = 3.2 atm

$P_{H_2} = \frac{(3.0\ mol)((0.0821\ L\ atm/mol\ K)(773\ K)}{(5.0\ L)} = 38\ atm$

Densidad del KCl =
$$\frac{(4\ \text{unidades formulares de KCl})\left(\frac{74.552g}{mol\ KCl}\right)\left(\frac{1\ mol}{6.022 \times 10^{23}\ \text{unidades formulares}}\right)}{2.60 \times 10^{-22}\ cm^3} = 1.90\ g/cm^3$$

Capítulo 15

15.1 Calor = 2.5×10^{10} kg H_2O ×
$$\left(\frac{10^3\ g}{kg}\right)\left(\frac{1\ mol\ de\ H_2O}{18.02\ g\ de\ H_2O}\right)\left(\frac{44.0\ kJ}{mol}\right) = 6.10 \times 10^{13}\ kJ$$

Este proceso es exotérmico al condensarse vapor de agua y formar lluvia.

15.2 Calor requerido para fundir NaCl =
$$100.0\ g\ de\ NaCl \times \left(\frac{1\ mol\ de\ NaCl}{58.442\ g\ de\ NaCl}\right)\left(\frac{30.21\ kJ}{mol\ de\ NaCl}\right) = 51.69\ kJ$$

15.3 Sólo existiría vapor de agua en estas condiciones.

15.4 Hay 2 átomos por celda unitaria ccca. La diagonal de la celda unitaria ccca es 4 veces el radio de los átomos de la celda unitaria; entonces, despejando la arista,

$$\text{Arista} = \frac{4 \times 144 \text{ pm}}{\sqrt{3}} = 332 \text{ pm}$$

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} =$$

$$\frac{(2 \text{ átomos de Au})(196.97 \text{ g de Au}/6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Au})}{((332 \text{ pm})(1 \text{ m}/10^{12} \text{ pm})(10^2 \text{ cm/m}))^3} =$$

$$17.88 \text{ g/cm}^3$$

15.5 La arista de la celda unitaria de KCl mediría 2 × 152 pm + 2 × 167 pm = 638 pm.
La celda unitaria de KCl es mayor que la de NaCl.
Volumen de la celda unitaria = $(638 \text{ pm})^3 = 2.60 \times 10^8 \text{ pm}^3$

$$\left(\frac{10^{-10} \text{ cm}}{\text{pm}}\right)^3 = 2.60 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

15.6 Transferencia de energía requerida = 1.45 g de Al ×

$$\left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{26.98 \text{ g de Al}}\right)\left(\frac{10.7 \text{ kJ}}{1 \text{ mol}}\right) = 0.575 \text{ kJ}$$

Capítulo 16

16.1 El grafito, por sus extensa red de enlace formada por fuertes enlaces covalentes, no es soluble en agua ni en tetracloruro de carbono.

16.2 Solubilidad = $(8.4 \times 10^{-7}$ mol/L/mm Hg)(1520 mm Hg) = 1.3×10^{-3} mol/L
Solubilidad = $(8.4 \times 10^{-7}$ mol/L/mm Hg)(20 mm Hg) = 1.7×10^{-5} mol/L

16.3 $K_{ps}(CuBr) = [Cu^+][Br^-]$ $K_{ps}(HgI_2) = [Hg^{2-}][I^-]^2$
$K_{ps}(SrSO_4) = [Sr^{2+}][SO_4^{\ 2-}]$

16.4

	$PbCl_2 \rightleftarrows$ Pb^{2+} +	2 Cl^-
Inicialmente	0	0.5 M
Cambio debido a la disolución	+*S*	0.5 + 2*S*
En equilibrio	*S*	0.5 (depreciamos 2*S* porque *S* es pequeña)

$$K_{ps} = (S)(0.5) = 1.7 \times 10^{-5}$$

$$S = \frac{1.7 \times 10^{-5}}{0.5} = 3.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

16.5 La masa total es 750 + 21.5 = 771.5 g.

$$\text{Porcentaje en peso de glucosa} = \frac{21.5 \text{ g}}{771.5 \text{ g}} \times 100\% = 2.79\%$$

16.6 $$\left(\frac{30 \text{ g de Se}}{10^9 \text{ g de } H_2O}\right)\left(\frac{1 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ mL de } H_2O}\right)\left(\frac{10^6\ \mu\text{g de Se}}{1 \text{ g de Se}}\right) = 3.0 \times 10^{-2}\ \mu\text{g de Se/mL } H_2O$$

$$\text{Se en 100 mL de agua} = \left(\frac{3.0 \times 10^{-2}\ \mu\text{g de Se}}{1 \text{ mL de } H_2O}\right)(100 \text{ mL de } H_2O) = 3.0\ \mu\text{g de Se}$$

16.7 (a) $$[Al^{3+}] = \frac{1.9 \times 10^{-33}}{(1.0 \times 10^{-4})^3} = 1.9 \times 10^{-21}$$

(b) $$[Al^{3+}] = \frac{1.9 \times 10^{-33}}{(1.0 \times 10^{-5})^3} = 1.9 \times 10^{-18}$$

Si baja el pH, la concentración del ion Al^{3+} se incrementará considerablemente.

16.8 Cantidad de NaCl = 6.58 g de NaCl ×

$$\left(\frac{1 \text{ mol de NaCl}}{58.44 \text{ g de NaCl}}\right) = 1.13 \times 10^{-1} \text{ mol de NaCl}$$

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kg de disolvente}} = \left(\frac{1.13 \times 10^{-1} \text{ mol de NaCl}}{250.0 \text{ mL de } H_2O}\right)$$

$$\left(\frac{1 \text{ mL de } H_2O}{1 \text{ g de } H_2O}\right)\left(\frac{1000 \text{ g de } H_2O}{1 \text{ kg de } H_2O}\right) = 0.452\ m$$

16.9 ΔT_b = (0.512 °C · kg/mol)(0.467 mol/kg) = 0.0239 °C
Punto de ebullición de la solución = 100.00 + 0.02 = 100.02 °C

16.10 $$\text{molalidad de la solución} = \left(\frac{1.20 \text{ kg de etilénglicol}}{6.50 \text{ kg de } H_2O}\right)$$

$$\left(\frac{1000 \text{ g}}{\text{kg}}\right)\left(\frac{1 \text{ mol de etilénglicol}}{62.068 \text{ g de etilénglicol}}\right) = 2.97\ m$$

Luego, calcule el abatimiento del punto de congelación de una solución 2.97 *m*.

ΔT_f = (−1.86°C · kg/mol)(2.97 mol/kg) = −5.52 °C

Esta solución se congelará a −5.52 °C, por lo que esta cantidad de etilénglicol no protegerá los 6.5 kg de agua del tanque si la temperatura baja a −25 °C.

16.11 $\Pi = cRTi$
Para la hemoglobina, i = 1, así que

$$c = \frac{\Pi}{RT} = \frac{1.8 \times 10^{-3} \text{ atm}}{(0.0821 \text{ L} \cdot \text{atm/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 7.36 \times 10^{-5} \text{ M}$$

Puesto que el volumen es 1.0 L, debe haber 7.36×10^{-5} mol de hemoglobina presentes.

$$\text{Masa molar} = \frac{5.0 \text{ g}}{7.36 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 6.8 \times 10^4 \text{ g/mol}$$

Capítulo 17

17.1 (a) La base conjugada de H_2CO_3 es HCO_3^-; la base conjugada de HNO_3 es O_3^-
(b) El ácido conjugado de NH_3 es NH_4^+; el ácido conjugado de CN^- es HCN

17.2 En una solución 0.040 M de NaOH, $[OH^-]$ = 0.040 porque el NaOH se disocia totalmente. El pOH es −log(0.040) = 1.40, así que el pH es 12.60 (14.00 − 1.40)

17.3 Si $[H_3O^+] = 1.5 \times 10^{-10}$, entonces el pH es $-\log(1.5 \times 10^{-10}) = 9.82$. Si $[H_3O^+]$ aumenta en 10^3 a 1.5×10^{-7} M, el pH sería $-\log(1.5 \times 10^{-7}) = 6.82$. La solución sigue siendo ácida, pero en menor grado.

17.4 Preparemos una pequeña tabla para el ácido láctico, HLa,

	$HLa + H_2O \rightleftarrows$	H_3O^+	$+ La^-$
Concentración inicial	0.10 M	10^{-7}	0
Cambio de concentración por la reacción	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio	$0.10 - x$	x	x

Pero $x = 10^{-2.43} = 3.7 \times 10^{-3}$ porque $x = [H_3O^+]$. Sustituyendo en la expresión para K_a,

$$K_a = \frac{[H_3O^+][La^-]}{[HLa]} = \frac{(3.7 \times 10^{-3})^2}{0.10 - 3.7 \times 10^{-3}} = \frac{1.4 \times 10^{-5}}{0.1} = 1.4 \times 10^{-4}$$

El ácido láctico es más fuerte que el propiónico, cuya K_a es 1.5×10^{-5}.

17.5 Si usamos los mismos métodos que se muestran en el ejemplo, $\frac{x^2}{0.10} = 7.3 \times 10^{-10}$

Despejando x, que es $[H_3O^+]$, obtenemos $x = \sqrt{7.3 \times 10^{-11}} = 8.54 \times 10^{-6} = [H_3O^+]$

Así que el pH de esta solución es $-\log(8.54 \times 10^{-6}) = 5.07$

17.6 Utilizando los mismos métodos que los empleados en el ejemplo, si $x = [OH^-]$ y $[HCO_3^-]$, y usamos el valor de 2.1×10^{-4} para K_b de CO_3^{2-}, obtenemos

$$\frac{x^2}{1.0} = 2.1 \times 10^{-4} \qquad \sqrt{x = 2.1 \times 10^{-4}} = 1.45 \times 10^{-2}$$

pOH = 1.84, y pH = 12.16

17.7 *Nota:* En las respuestas que siguen, sólo se mencionan los ácidos. La tabla 17.3 contiene las bases conjugadas correspondientes a estos ácidos.
(a) Para $[H_3O^+] = 3.2 \times 10^{-4}$ M, use HF, HNO_2, HCO_2H, o $C_6H_5CO_2H$
(b) Para $[H_3O^+] = 5.0 \times 10^{-5}$ M, use HCO_2H, $C_6H_5CO_2H$, CH_3CO_2H, o $CH_3CH_2CO_2H$
(c) Para $[H_3O^+] = 7.0 \times 10^{-8}$ M, use H_2S, $H_2PO_4^-$, HSO_3^-, o HClO
(d) Para $[H_3O^+] = 6.0 \times 10^{-11}$ M, use $B(OH)_3$, NH_4^+, HCN, o HCO_3^-

17.8 Los pesos formulares y moles de ácido por gramo para los cinco antiácidos son:

	Peso formular	mol de ácido/gramo
$Mg(OH)_2$	58.32	1 mol de ácido/29.16 g de antiácido
$CaCO_3$	100.10	1 mol de ácido/50.05 g de antiácido
$NaHCO_3$	84.00	1 mol de ácido/84.00 g de antiácido
$Al(OH)_3$	60.99	1 mol de ácido/20.33 g de antiácido
$NaAl(OH)_2CO_3$	143.99	1 mol de ácido/36.00 g de antiácido

De estos antiácidos, $Al(OH)_3$ neutraliza más ácido estomacal por gramo.

Capítulo 18

18.1 Los agentes reductores se indican con "red", y los oxidantes, con "ox". Los números de oxidación aparecen arriba de los símbolos de los elementos.

(a) $\underset{\text{red}}{\overset{0}{2\,Fe}}(s) + 3\underset{\text{ox}}{\overset{0}{Cl_2}}(g) \longrightarrow 2\overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl_3}(s)$

(b) $2\overset{0}{H_2}(g) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow 2\,\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l)$
red (H_2), ox (O_2)

(c) $\underset{\text{red}}{\overset{0}{Cu}}(s) + 2\underset{\text{ox}}{\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3}{}^-}(ac) + 4\,\overset{+1}{H_3}\overset{-2}{O}{}^+(ac) \longrightarrow \overset{+2}{Cu}{}^{2+}(ac) + 2\,\overset{+4}{N}\overset{-2}{O_2}(g) + 6\,\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l)$

(d) $\overset{0}{C}(s) + \overset{0}{O_2}(g) \longrightarrow \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}(g)$
red (C), ox (O_2)

(e) $6\,\underset{\text{red}}{\overset{+2}{Fe}{}^{2+}}(ac) + \underset{\text{ox}}{\overset{+6}{Cr_2}\overset{-2}{O_7}{}^{2-}}(ac) + 14\,H_3O^+(ac) \longrightarrow 6\,\overset{+3}{Fe}{}^{3+}(ac) + 2\,\overset{+3}{Cr}{}^{3+}(ac) + 21\,\overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}(l)$

18.2 (a) Ox: $Cd(s) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + 2\,e^-$
Red: $Cu^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow Cu(s)$
Suma: $Cd(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + Cu(s)$

(b) Ox: $Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$
Red: $2\,H_3O^+(ac) + 2\,e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\,H_2O(l)$
Suma: $Zn(s) + 2\,H_3O^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g) + 2\,H_2O(l)$

(c) Ox: $2\,Al(s) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 6\,e^-$
Red: $3\,Zn^{2+}(ac) + 2\,e^- \longrightarrow 3\,Zn(s)$
Suma: $2\,Al(s) + 3\,Zn^{2+}(ac) \longrightarrow 2\,Al^{3+}(ac) + 2\,Zn(s)$

18.3 Paso 1. Ésta es una reacción de oxidación-reducción. Es obvio que el Zn se oxida por su cambio de estado de oxidación.
Paso 2. Las medias reacciones son:

$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac)$ (ésta es la reacción de oxidación)

$Cr_2O_7^{2-}(ac)^- \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac)$ (ésta es la reacción de reducción)

Paso 3. Balancear los átomos de las medias reacciones. Los átomos están balanceados en la reacción del Zn. Necesitamos agregar agua y H en la media reacción del $Cr_2O_7^{2-}$. Necesitaremos 14 iones H^+ a la derecha para combinarlos con los 7 átomos de O.

$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\,H^+(ac) \longrightarrow 2\,Cr^{3+}(ac) + 7\,H_2O(l)$$

Paso 4. Balancear la carga en las medias reacciones. Escribimos la reacción del Zn como

$$Zn(s) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2\,e^-$$

Y la del $Cr_2O_7^{2-}$ como

$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

Paso 5. Multiplicamos las medias reacciones por factores para que el número de electrones ganados sea igual a el número de electrones perdidos.

$3\ [Zn(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2e^-]$

$1\ [Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+(ac) + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac^-) + 7\ H_2O(l)]$

Paso 6. Sumar las dos medias reacciones, cancelando los electrones.

$$3\ Zn(s) \longrightarrow 3\ Zn^{2+}(ac) + 6\ e^-$$
$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 14\ H^+ + 6\ e^- \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$
$$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3\ Zn(s) + 14\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 3\ Zn^{2+}(ac) + 7\ H_2O(l)$$

Paso 7. Todo concuerda.

Paso 8. Se añadió agua en el paso 3. La ecuación balanceada es

$Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3\ Zn(s) + 14\ H^+(ac) \longrightarrow 2\ Cr^{3+}(ac) + 3\ Zn^{2+}(ac) + 7\ H_2O(l)$

18.4 Paso 1. Es una reacción de oxidación-reducción. El planteamiento dice que Al reduce al ion NO_3^-. También se oxida Al.

Paso 2. Las medias reacciones son:

$Al(s) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac)$ (ésta es la reacción de oxidación)

$NO_3^-(ac) \longrightarrow NH_3(ac)$ (ésta es la reacción de reducción)

Paso 3. Balancee los átomos de las medias reacciones. Para balancear la reacción del Al, añadimos cuatro iones OH^- a la izquierda.

$$Al(s) + 4\ OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-$$

Para balancear los átomos de la reacción del NO_3^-, añadimos agua a la izquierda y iones OH^- a la derecha. Encontrar el número de moléculas de H_2O es complicado, pero como cada nitrógeno de NO_3^- requiere tres átomos de H, el mínimo es tres moléculas de H_2O. Los tres átomos de O del ion NO_3^- pueden verse como O^{2-} que reaccionarían con 3 H_2O para formar 6 OH^- en la reacción $3\ O^{2-} + 3\ H_2O \rightarrow OH^-$. Si sumamos todo esto, tenemos

$$NO_3^-(ac) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow NH_3(ac) + 9\ OH^-$$

Paso 4. Balancee la carga de las medias reacciones. Coloque 3 e^- a la derecha en la reacción del Al.

$$Al(s) + 4\ OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^- + 3\ e^-$$

Y ponga $8e^-$ a la izquierda en la reacción del NO_3^-.

$$NO_3^-(ac) + 6\ H_2O(l) + 8e^- \longrightarrow NH_3(ac) + 9\ OH^-$$

Paso 5. Multiplique las medias reacciones por factores para que los electrones ganados y perdidos sean iguales en número.

$8\ [Al(s) + 4\ OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^- + 3\ e^-]$

$3[NO_3^-(ac) + 6\ H_2O(l) + 8e^- \longrightarrow NH_3(ac) + 9\ OH^-]$

Paso 6. Sume las medias reacciones y cancele los electrones.

$8\ Al(s) + 32\ OH^-(ac) \longrightarrow 8\ Al(OH)_4^- + 24\ e^-$

$3\ NO_3^-(ac) + 18\ H_2O(l) + 24\ e^- \longrightarrow 3\ NH_3(ac) + 27\ OH^-$

$3\ NO_3^-(ac) + 8\ Al(s) + 18\ H_2O(l) + 32\ OH^-(ac) \longrightarrow 8\ Al(OH_4^-(ac) + 3\ NH_3(ac) + 27\ OH^-(ac)$

Paso 7. Realice una verificación final. Puesto que hay iones OH^- en ambos lados de la ecuación, cancélelos. Esto da la ecuación balanceada final.

$3\ NO_3^-(ac) + 8\ Al(s) + 18\ H_2O(l) + 5\ OH^-(ac) \longrightarrow 8\ Al(OH)_4^-(ac) + 3\ NH_3(ac)$

(Ésta es una ecuación difícil de balancear. Si no le costó mucho trabajo, está captando muy bien el balanceo de ecuaciones de oxidación-reducción. Si tuvo que luchar con uno o más de los pasos, regrese y repítalos.)

18.5 (a) $Ni(s) \rightarrow Ni^{2+}(ac) + 2\ e^-$ (ésta es la media reacción de oxidación)

$2\ Ag^+(ac) + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Ag(s)$ (ésta es la media reacción de reducción)

(b) La oxidación del Ni ocurre en el ánodo, y la reducción de iones Ag^+, en el cátodo.

(c) Los electrones fluirán por un circuito externo desde el ánodo (donde se oxida Ni) hacia el cátodo (donde se reducen iones Ag^+).

(d) Iones nitrato fluirán a través del puente salino hacia el compartimento del ánodo. Los iones potasio fluirán hacia el compartimento del cátodo.

18.6 Media reacción de oxidación: $Fe(s) \rightarrow Fe^{2+}(ac, 1M) + 2\ e^-$
Media reacción de reducción: $Cu^{2+}(ac, 1M) + 2\ e^- \rightarrow Cu(s)$

$$E_{neto} = 0.78\ V = E_{ox} + E_{red}$$

Puesto que $E_{red} = +0.34$ V, E_{ox} debe ser + 0.44 V

18.7 $F_2(g) + 2\ e^- \rightarrow 2\ F^-(ac)$ + 2.87 V
$2\ Li(s) \rightarrow 2\ Li^+(ac) + 2\ e^-$ −(−3.045 V)
$2\ Li(s) + F_2(g) \rightarrow 2\ Li^+(ac) + 2\ F^-(ac)$ + 5.91 V

18.8 (a) La reacción neta de la celda es

$$2\ Na^+ + 2\ Br^- \longrightarrow 2\ Na + Br_2$$

Se reducen iones sodio en el cátodo y se oxidan iones bromuro en el ánodo.

(b) Se produce H_2 en el cátodo por las mismas razones dadas en el ejemplo de resolución de problemas 18.8. Esa reacción es

$$2\ H_2O(l) + 2\ e^- \longrightarrow H_2(g) + 2\ OH^-(ac)$$

En el ánodo hay dos posibles reacciones: la oxidación de agua y la oxidación de iones Br^-.

$6\ H_2O(\ell) \longrightarrow O_2(g) + 4\ H_3O^+(\ell) + 4\ e^-$ $E°_{ox} = -1.229$ V

$2\ Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(\ell) + 2\ e^-$ $E°_{ox} = -1.08$ V

La oxidación de ion bromuro tiene el potencial de oxidación menos negativo, por lo que ocurrirá esa reacción. La reacción neta de la celda es

$$2\ H_2O(\ell) + 2\ Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(\ell) + H_2(g) + 2\ OH^-$$

(c) Se formará Sn metálico en el cátodo porque su potencial de reducción (−0.14 V) es menos negativo que el del agua.

Se formará O_2 en el ánodo porque el valor de $E°_{ox}$ para la oxidación del agua es menos negativo que para la oxidación de Cl^-. La reacción neta de la celda es

$$2\ Sn^{2+}(ac) + 6\ H_2O(l) \longrightarrow Sn(s) + O_2(g) + 4\ H_3O^+(ac)$$

18.9 Primero calculamos la cantidad n de carga.

Carga = $(25 \times 10^3\ A)(1\ h)(60\ s/min)(60\ min/h) = 9.0 \times 10^7\ A\ s = 9.0 \times 10^7\ C$

Masa de Na = $(9.0 \times 10^7\ C)$

$$\left(\frac{1\ mol\ de\ e^-}{96500\ C}\right)\left(\frac{1\ mol\ de\ Na}{1\ mol\ de\ e^-}\right)\left(\frac{22.9898\ g\ de\ Na}{1\ mol\ de\ Na}\right) = 2.1 \times 10^4\ g\ de\ Na$$

Capítulo 19

19.1 (a) $^{237}_{93}Np \rightarrow\ ^4_2He +\ ^{233}_{91}Pa$;

(b) $^{35}_{16}S \rightarrow\ ^{\ 0}_{-1}e +\ ^{35}_{17}Cl$

19.2 (a) $^{90}_{38}Sr \rightarrow\ ^{\ 0}_{-1}e +\ ^{90}_{39}y$

(b) Se requieren cuatro vidas medias (4×29 a = 116 a) para que la actividad baje a 125 partículas beta emitidas por minuto:

Número de vidas medias	Tiempo de vida media (años)	Cambio de actividad	Tiempo total transcurrido (años)
Primera	29	2000 a 1000	29
Segunda	29	1000 a 500	58
Tercera	29	500 a 250	87
Cuarta	29	250 a 125	116

19.3 (a) $t_{1/2} = \dfrac{0.693}{9.3 \times 10^{-3}\ d^{-1}} = 75\ d$

(b) ln(fracción restante) $= -k \times t$

$= -(9.3 \times 10^{-3}\ d^{-1}) \times (100\ d) = -0.930$;

fracción de iridio 192 restante $= e^{-0.930} = 0.39$;

por tanto, queda el 39% del iridio 192 original

19.4 $k = \dfrac{0.693}{1.60 \times 10^3\ a} = 4.33 \times 10^{-4}\ a^{-1}$

En 1997:

ln (fracción restante) $= -k \times t$

$-(4.33 \times 10^{-4}\ a^{-1}) \times 76\ a = -3.29 \times 10^{-2}$;

fracción de radio 226 restante $= e^{-0.0329} = 0.967$;

por tanto queda el 96.7% del radio 226 original;

$0.967 \times 1.00\ g = 0.967\ g$

19.5 $\ln(0.60) = -0.510 = -k \times t$;

$k = \dfrac{0.693}{t_{1/2}} = \dfrac{0.693}{12.3\ a} = 0.0563\ a^{-1}$;

$t = \dfrac{-0.510}{-0.0563\ a^{-1}} = 9.1\ a$

APÉNDICE L

Respuestas a ejercicios

Capítulo 1

1.1. (a) Identificar la muestra como plomo es información cualitativa. La masa y el punto de fusión son información cuantitativa.
(b) Cualitativa: contiene hierro, es verde.
(c) Cualitativa: tapa amarilla. Cuantitativa: 1.8 kg.

1.2. (a) 37 °C equivale a 98.6 °F, la temperatura corporal, así que 37 °C es una temperatura más alta que 85 °F.
(b) 20 °F es una temperatura más baja que 0 °C.

1.3. (a) (i) El color (azul) es una propiedad física. El proceso de fusión es un cambio físico y el punto de fusión es una propiedad física. (ii) El color (incoloro) y la forma del cristal (cúbico) son propiedades físicas.
(b) El punto de ebullición de una sustancia es una propiedad física. Dado que la temperatura normal del cuerpo es 37 °C, esto quiere decir que una muestra con un punto de ebullición de 15 °C hará ebullición (un cambio físico) si se sostiene en la mano.

1.4. La fusión y la evaporación son cambios físicos. La luz solar transfiere energía a la muestra y hace que las partículas, las moléculas de agua que están al estado sólido, al tener velocidad creciente, tarde o temprano, se moverán con la velocidad suficiente para convertirse en líquido y las moléculas de éste se moverán con velocidad suficiente como para convertirse en gas (o más correctamente, en vapor).

1.5. La combustión es un cambio químico, lo mismo que la cocción. Hervir agua es un cambio físico.

1.6. (a) Solución.
(b) El concreto es una mezcla heterogénea de arena, grava y cemento.
(c) El agua lodosa es una mezcla heterogénea de tierra y agua.
(d) Los diamantes son carbono puro, un elemento.
(e) Los centavos de dólar recién acuñados constan de dos elementos: un revestimiento de cobre y un centro de cinc.
(f) La sal de mesa es un compuesto (cloruro de sodio).

Capítulo 2

2.1. (a) Las moléculas de agua que humedecen la ropa se mueven y abandonan la superficie de la tela para entrar en el aire; la ropa se seca.
(b) Las moléculas de agua del aire chocan con el vidrio, pierden energía y se condensan en agua líquida, que se ve como humedad en el exterior del vidrio.
(c) Durante la evaporación, moléculas de agua escapan de la superficie de la solución de sal y dejan atrás la sal. Finalmente, toda el agua se evapora y la sal cristaliza.

2.2. (a) Uranio (U), neptunio (Np) y plutonio (Pu)
(b) Californio, Cf
(c) S (azufre, Stanitski), W (tungsteno, Wood) y Mo (molibdeno, Moore).

2.3. La afirmación es errónea porque el estaño y el plomo son elementos distintos. Los alótropos son formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado físico a la misma temperatura y presión.

2.4. Se produce una carga eléctrica cuando se frotan objetos porque se transfieren electrones cuya carga es negativa, de un objeto al otro. El objeto que gana electrones adquiere una carga negativa; el que los pierde adquiere una carga positiva.

2.5. $\dfrac{r_{\text{núcleo}}}{r_{\text{átomo}}} = \dfrac{10^{-15}\text{m}}{10^{-10}\text{m}} = 10^{-5} = \dfrac{r_{\text{núcleo}}}{10^{2}\text{m}}$; $r_{\text{núcleos}} = 10^{2}\text{ m} \times 10^{-5} = 10^{-3}\text{ m} = 10^{-1}$ cm. Éste es más o menos el espesor del alambre de un broche para papel.

2.6. El nitrógeno 14 y 15 son isótopos del nitrógeno porque tienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones. Para ser alótropos, las dos formas de nitrógeno tendrían que ocurrir en formas distintas en el mismo estado físico.

2.7. Peso atómico de Li = (0.07500)(6.015121 uma) + (0.9250)(7.016003 uma) = 0.451134 uma + 6.489802 uma = 6.940936 uma

2.8. Puesto que el isótopo más abundante es magnesio 24 (78.70%), el peso atómico del magnesio es más cercano a 24 que a 25 o 26, los números de masa de los otros isótopos de magnesio, que constituyen cerca del 21% de la masa restante.

El promedio aritmético simple es, $\dfrac{24 + 25 + 26}{3} = 25$, que es mayor que el peso atómico. En el promedio aritmético, la abundancia relativa de cada isótopo del magnesio es del 33%, mucho menor que la abundancia porcentual real del magnesio 24 y mucho mayor que las abundancias porcentuales naturales del magnesio 25 y magnesio 26.

2.9. Los dos isótopos de boro son boro 10 y boro 11. El peso del promedio aritmético, en el que ambos isótopos tiene igual abundancia (50%), es $\frac{10 \text{ uma} + 11 \text{ uma}}{2} = 10.5$ amu. Éste no es el peso atómico del boro; por tanto, las abundancias porcentuales no pueden ser del 50%.

2.10.

$$10.00 \text{ g de Li} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Li}}{6.941 \text{ g de Li}} = 8.673 \times 10^{23} \text{ átomos de Li}$$

$$10.00 \text{ g de Ir} \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ átomos de Ir}}{192.22 \text{ g de Ir}} = 3.132 \times 10^{22} \text{ átomos de Ir}$$

$$8.673 \times 10^{23} - 3.132 \times 10^{22} = 8.359 \times 10^{23} \text{ átomos de Li}$$

2.11. Dado que tienen la misma densidad, volúmenes iguales de los elementos tienen la misma masa. Sin embargo, masas iguales no tienen el mismo número de moles. Considere el número de moles en 100.0 g de cada elemento.

$$100.0 \text{ g de Os} \times \frac{1 \text{ mol de Os}}{190.2 \text{ g de Os}} = 0.5258 \text{ moles de Os}$$

$$100.0 \text{ g de Ir} \times \frac{1 \text{ mol de Ir}}{192.2 \text{ g de Ir}} = 0.5202 \text{ moles de Ir}$$

2.12. (a) El agua es el líquido más denso (capa inferior). El líquido menos denso es la capa superior (queroseno).
(b) No ocurrió ningún cambio permanente.

2.13.
1. (a) 13 metales: potasio (K), calcio (Ca), escandio (Sc), titanio, (Ti), vanadio (V), cromo (Cr), manganeso (Mn), hierro (Fe), cobalto (Co), níquel (Ni), cobre (Cu), cinc (Zn) y galio (Ga)
   (b) 3 no metales: selenio (Se), bromo (Br) y kriptón (Kr)
   (c) 2 metaloides: germanio (Ge) y arsénico (As)
2. (a) Grupos 1A (excepto hidrógeno), 2A, 1B, 2B, 3B, 4B, 5B, 6B, 7B, 8B
   (b) Grupos 7A y 8
   (c) Ninguno
3. Periodo 6

Capítulo 3

3.1.

```
   H  H  H
   |  |  |
H—C—C—C—H
   |  |  |
   H  OH OH
```

$CH_3CHOHCH_2OH$ $C_3H_8O_2$

3.2. (a) CS_2; (b) PCl_3; (c) SBr_2; (d) SeO_2; (e) OF_2; (f) XeO_3

3.3. (a) $C_{16}H_{34}$, $C_{28}H_{58}$; (b) $C_{14}H_{30}$, 14 átomos de carbono y 30 átomos de hidrógeno

3.4.

```
   H  H  H
   |  |  |
H—C—C—C—OH
   |  |  |
   H  H  H
```

3.5.

```
   H  H  H
   |  |  |
H—C—C—C—H
   |  |  |
   H  OH H
```

3.6.

```
   H  H  H  H  H
   |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—H
   |  |  |  |  |
   H  H  H  H  H
```

$CH_3(CH_2)_3CH_3$

```
   H  H    H  H
   |  |    |  |
H—C—C—C—C—H
   |  |    |  |
   H  CH3  H  H
```

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_3$ (CH₃ sobre el segundo C: $CH_3\overset{CH_3}{C}HCH_2CH_3$)

```
   H  CH3 H
   |  |   |
H—C—C—C—H
   |  |   |
   H  CH3 H
```

$CH_3C(CH_3)_2CH_3$ (CH₃ arriba y abajo del C central)

3.7. (a) 2-metilpentano

```
   H  H    H  H  H
   |  |    |  |  |
H—C—C—C—C—C—H
   |  |    |  |  |
   H  CH3  H  H  H
```

(b) 3-metilpentano

```
   H  H  H    H  H
   |  |  |    |  |
H—C—C—C—C—C—H
   |  |  |    |  |
   H  H  CH3  H  H
```

(c) 2,2-dimetilbutano

```
   H  CH3 H  H
   |  |   |  |
H—C—C—C—C—H
   |  |   |  |
   H  CH3 H  H
```

(d) 2,3-dimetilbutano

```
   H  CH3 CH3 H
   |  |   |   |
H—C—C—C—C—H
   |  |   |   |
   H  H   H   H
```

3.8. (a) Iónico (iones Fe^{2+} y S^{2-}); (b) iónico (iones Co^{2+} y Cl^-); (c) molecular; (d) molecular; (e) Iónico (iones NH_4^+ y CO_3^{2-}); (f) molecular

3.9. (a) Nitrito de potasio; (b) hidrógeno sulfito de sodio; (c) Hidróxido de manganeso(II); (d) sulfato de manganeso(III); (e) Nitruro de bario; (f) hidruro de litio

3.10. (a) Carbono, nitrógeno, oxígeno, fósforo, hidrógeno, selenio; (b) calcio y estroncio; (c) cloruro y yoduro; (d) hierro, cobre, cinc, vanadio (también cromo, manganeso, cobalto, níquel, molibdeno y cadmio)

3.11. Los carbohidratos tienen hidrógeno y oxígeno en una proporción de 2:1. Por tanto, los compuestos a, b y d podrían ser

carbohidratos. El compuesto c definitivamente no es un carbohidrato porque contiene nitrógeno.

3.12. (a) 174.16 g/mol; (b) 386.64 g/mol; (c) 398.06 g/mol; (d) 194.2 g/mol

3.13. La afirmación es verdad. Puesto que ambos compuestos tienen la misma fórmula, tienen la misma masa molar. Por tanto, 100 g de cada compuesto contienen el mismo número de moles.

3.14. La sal de Epsom es $MgSO_4 \cdot 7\,H_2O$, que tiene una masa molar de 247 g/mol.

$$20\text{ g} \times \frac{1\text{ mol}}{247\text{ g}} = 8.1 \times 10^{-2}\text{ mol}$$

3.15. (a) 1.000 mol de SF_6 tiene una masa de 145.97 g y contiene 32.07 g de S, y 6 mol × 18.998 g/mol de F = 113.9 g de F. Los porcentajes por masa son

$$S = \frac{32.07}{145.97} = 21.97\%\text{ S}$$

$$F = 100.00\% - 21.97\% = 78.03\%\text{ F}$$

(b) $$12\text{ mol de C} \times \frac{12.011\text{ g de C}}{1\text{ mol de C}} = 144.13\text{ g de C}$$

$$22\text{ mol de H} \times \frac{1.0079\text{ g de H}}{1\text{ mol de H}} = 22.174\text{ g de H}$$

$$11\text{ mol de O} \times \frac{15.999\text{ g de O}}{1\text{ mol de O}} = 175.99\text{ g de O}$$

$$\text{Masa molar} = 144.13\text{ g} + 22.174\text{ g} + 175.99\text{ g} = 342.3\text{ g}$$

$$\%\,C = \frac{144.13\text{ g}}{342.3\text{ g}} \times 100 = 42.11$$

$$\%\,H = \frac{22.174\text{ g}}{342.3\text{ g}} \times 100 = 6.478$$

$$\%\,O = \frac{175.99\text{ g}}{342.3\text{ g}} \times 100 = 51.41$$

(c) $$2\text{ mol de Al} \times \frac{26.982\text{ g de Al}}{1\text{ mol de H}} = 53.964\text{ g de Al}$$

$$3\text{ mol de S} \times \frac{32.066\text{ g de S}}{1\text{ mol de S}} = 96.198\text{ g de S}$$

$$12\text{ mol de O} \times \frac{15.999\text{ g de O}}{1\text{ mol de O}} = 191.99\text{ g de O}$$

$$\text{Masa molar} = [53.964 + 96.198 + 191.99]\text{ g} = 342.15\text{ g}$$

$$\%Al = \frac{53.964\text{ g}}{342.15\text{ g}} \times 100 = 15.772$$

$$\%S = \frac{96.198\text{ g}}{342.15\text{ g}} \times 100 = 28.116$$

$$\%O = \frac{191.99\text{ g}}{342.15\text{ g}} \times 100 = 56.113$$

(d) $$1\text{ mol de U} \times \frac{238.029\text{ g de U}}{1\text{ mol de U}} = 238.029\text{ g de U}$$

$$6\text{ mol de O} \times \frac{15.999\text{ g de O}}{1\text{ mol de O}} = 95.994\text{ g de O}$$

$$6\text{ mol de Te} \times \frac{127.60\text{ g de Te}}{1\text{ mol de Te}} = 765.60\text{ g de Te}$$

$$30\text{ mol de F} \times \frac{18.998\text{ g de F}}{1\text{ mol de F}} = 569.94\text{ g de F}$$

Masa molar = [238.029 + 95.994 + 765.60 + 569.94] g = 1669.6 g

$$\%U = \frac{238.029\text{ g}}{1669.6\text{ g}} \times 100 = 14.26$$

$$\%O = \frac{95.994\text{ g}}{1669.6\text{ g}} \times 100 = 5.750$$

$$\%Te = \frac{765.60\text{ g}}{1669.6\text{ g}} \times 100 = 45.86$$

$$\%F = \frac{569.94\text{ g}}{1669.6\text{ g}} \times 100 = 34.14$$

3.16. $$0.569\text{ g de Sn} \times \frac{1\text{ mol de Sn}}{118.7\text{ g de Sn}} = 4.794 \times 10^{-3}\text{ mol de Sn}$$

$$2.434\text{ g de }I_2 \times \frac{1\text{ mol de }I_2}{253.81\text{ g de }I_2} \times \frac{2\text{ mol de I}}{1\text{ mol de }I_2} = 1.918 \times 10^{-2}\text{ mol de I}$$

$$\frac{1.918 \times 10^{-2}}{4.794 \times 10^{-3}} = 4.001\text{ mol de I;}$$

$$\frac{1.918 \times 10^{-2}\text{ mol de I}}{4.794 \times 10^{-3}\text{ mol de Sn}} = \frac{4.001\text{ mol de I}}{1.000\text{ mol de Sn}};$$

por tanto, la fórmula es SnI_4.

Capítulo 4

4.1. (a) La masa total de reactivos (4 Fe(s) + 3 O_2(g)) debe ser igual a la masa total de productos (2 Fe_2O_3(s)), que es 2.50 g. (b) Los coeficientes estequiométricos son 4, 3 y 2.

(c) $$1.000 \times 10^4\text{ O átomos de O} \times \frac{1\text{ molécula de }O_2}{2\text{ átomos de }O_2} \times \frac{4\text{ átomos de Fe}}{3\text{ moléculas de }O_2} = 6.667 \times 10^3\text{ átomos de Fe}$$

4.2. (a) $2\,Cu + O_2 \longrightarrow 2\,CuO$
(b) $S + 3\,F_2 \longrightarrow SF_6$
(c) $Ba + Br_2 \longrightarrow BaBr_2$

4.3. (a) Fosfuro de estroncio, Sr_3P_2; (b) fluoruro de calcio, CaF_2; (c) óxido de magnesio (MgO) y dióxido de carbono (CO_2)

4.4. Es posible que una reacción de intercambio forme dos precipitados distintos; por ejemplo, la reacción entre hidróxido de bario y sulfato de hierro(II):

$$Ba(OH)_2(ac) + FeSO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + Fe(OH)_2(s)$$

4.5. (a) Iones hidrógeno y iones perclorato:

$$HClO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + ClO_4^-(ac)$$

(b) $Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac)$

4.6. (a) $H^+(ac) + Cl^-(ac) + K^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + K^+(ac) + Cl^-(ac)$

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

(b) $2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + Ba^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell) + BaSO_4(s)$

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$
$$Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s)$$

(c) $2H^+(ac) + 2\ CH_3CO_2^-(ac) + Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ CH_3CO_2^-(ac) + 2\ H_2O(\ell)$

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

4.7. $Al^{3+}(ac) + 3\ OH^-(ac) + 3\ H^+(ac) + 3\ Cl^-(ac) \longrightarrow 3\ H_2O + Al^{3+}(ac) + 3\ Cl^-(ac)$

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O$$

4.8. (a) Los productos son sulfato de sodio acuoso, agua y dióxido de carbono gaseoso:

$$2\ Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) + 2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow 2\ Na^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$
$$2\ H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

(b) Los productos son cloruro de hierro(II) acuoso y sulfuro de hidrógeno gaseoso.

$$FeS(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2S(g)$$
$$[2\ H^+(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow H_2S(g)]$$

(c) Se producen cloruro de potasio acuoso, agua y dióxido de azufre gaseoso.

$$K_2SO_3(ac) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow 2\ KCl(ac) + H_2O(\ell) + SO_2(g)$$
$$2\ H^+(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + SO_2(g)$$

4.9. (a) Reacción que forma gases; los productos son sulfato de níquel acuoso, agua y dióxido de carbono gaseoso.

$$NiCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow NiSO_4(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

(b) Reacción ácido-base; el ácido nítrico reacciona con hidróxido de estroncio, una base, para producir agua y nitrato de estroncio, una sal.

$$Sr(OH)_2(s) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Sr(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$$

(c) Reacción de precipitación; se producen cloruro de sodio acuoso y oxalato de bario insoluble.

$$BaCl_2(ac) + Na_2C_2O_4(ac) \longrightarrow BaC_2O_4(s) + 2\ NaCl(ac)$$

(d) Reacción de precipitación y formación de gases; se precipita sulfato de plomo y se libera dióxido de carbono gaseoso.

$$PbCO_3(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow PbSO_4(s) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

4.10. (a) Ésta no es una reacción redox. El ácido nítrico es un agente oxidante fuerte, pero aquí funciona como ácido.
(b) En esta reacción redox, cromo metálico (Cr) se oxida (pierde electrones) para formar iones Cr^{3+} en Cr_2O_3; el oxígeno (O_2) se reduce (gana electrones) para formar iones óxido, O^{2-}. El oxígeno es el agente oxidante, el cromo es el agente reductor.
(c) Ésta es una reacción ácido-base, pero no una reacción redox; no intervienen agentes oxidantes o reductores fuertes.
(d) El cobre se oxida y el cloro se reduce en esta reacción redox en la que el cobre es el agente reductor y el cloro es el agente oxidante.

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2\ e^-; \qquad Cl_2 + 2\ e^- \longrightarrow 2\ Cl^-$$

4.11. (a) El carbono del ion oxalato, $C_2O_4^{2-}$ (estado de oxidación $= +3$), se oxida al estado de oxidación $+4$ en CO_2.
(b) El carbono se reduce de $+4$ en CCl_2F_2 a 0 en C(s).

Capítulo 5

5.1. $\dfrac{2\text{ mol de Al}}{3\text{ mol de Br}_2}$; $\dfrac{1\text{ mol de Al}_2\text{Br}_6}{2\text{ mol de Al}}$; $\dfrac{1\text{ mol de Al}_2\text{Br}_6}{3\text{ mol de Br}_3}$; y sus recíprocos.

5.2. $5.57 \times 10^{-2}\text{ mol de Br}_2 \times \dfrac{1\text{ mol de Al}_2\text{Br}_6}{3\text{ mol de Br}_2} \times \dfrac{533.4\text{ g de Al}_2\text{Br}_6}{1\text{ mol de Al}_2\text{Br}_6} = 9.90\text{ g de Al}_2\text{Br}_6$

5.3. (a) $300\text{ g de urea} \times \dfrac{1\text{ mol de urea}}{58.17\text{ g de urea}} \times \dfrac{2\text{ mol de NH}_3}{1\text{ mol de urea}} \times \dfrac{17.09\text{ g de NH}_3}{1\text{ mol de NH}_3} = 176\text{ g de NH}_3$

$$100\text{ g de H}_2\text{O} \times \frac{1\text{ mol de H}_2\text{O}}{18.02\text{ g de H}_2\text{O}} \times \frac{2\text{ mol de NH}_3}{1\text{ mol de H}_2\text{O}} \times \frac{17.09\text{ g de NH}_3}{1\text{ mol de NH}_3} = 190\text{ g de NH}_3$$

Dado que el agua produce más amonio, la urea es el reactivo limitante.

(b) 176 g de NH_3;

$$300\text{ g de urea} \times \frac{1\text{ mol de urea}}{58.17\text{ g de urea}} \times \frac{1\text{ mol de CO}_2}{1\text{ mol de urea}} \times \frac{44.01\text{ g de CO}_2}{1\text{ mol de CO}_2} = 227\text{ g de CO}_2$$

(c)

$$300\text{ g de urea} \times \frac{1\text{ mol de urea}}{58.17\text{ g de urea}} \times \frac{1\text{ mol de H}_2\text{O}}{1\text{ mol de urea}} \times \frac{18\text{ g de H}_2\text{O}}{1\text{ mol de H}_2\text{O}} = 92.8\text{ g de H}_2\text{O reaccionaron; } 100\text{ g} - 92.8\text{ g} = 7.2\text{ g de H}_2\text{O quedan}$$

5.4. (1) Reactivos impuros; (2) inexactitud al determinar el peso de reactivos y productos

5.5. Adición insuficiente de KCl; secado incompleto del AgCl(s) precipitado; recolección incompleta del AgCl(s) precipitado y transferencia incompleta para pesarlo.

5.6. Suponga que la nicotina es pura, pese una muestra de ella y quémela. Recolecte y pese por separado el dióxido de car-

bono y el agua generados, y calcule los moles y gramos de carbono e hidrógeno recolectados. Por diferencia de masas, determine la masa de nitrógeno en la muestra original, y luego calcule los moles de nitrógeno. Calcular las relaciones molares de carbono, hidrógeno y nitrógeno en la nicotina para determinar su fórmula empírica.

5.7. Masa molar del colesterol = 386.7 g/mol

$$\text{Moles de colesterol} = 240 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{10^3 \text{ mg}} \times \frac{1 \text{ mol}}{386.7 \text{ g}}$$

$$= 6.21 \times 10^{-4} \text{ mol de colesterol}$$

$$\text{Molaridad} = \frac{6.21 \times 10^{-4} \text{ mol}}{0.100 \text{ L}} = 6.21 \times 10^{-3} \text{ molar}$$

5.8. (a)

$$6.37 \text{ g de } Al(NO_3)_3 \times \frac{1 \text{ mol de } Al(NO_3)_3}{213.0 \text{ g de } Al(NO_3)_3}$$

$$= 0.299 \text{ mol de } Al(NO_3)_3$$

$$\frac{0.299 \text{ mol de } Al(NO_3)_3}{0.250 \text{ L}} = 0.120 \text{ molar en } Al(NO_3)_3$$

Molaridad: $Al^{3+} = 0.120$; $NO_3^- = 3(0.120) = 0.360$

5.9. Su error consistió en usar un litro de agua. La molaridad se define en términos de un litro de solución, no un litro de disolvente. Cuando se añadió el litro de agua, el volumen de la solución resultante pudo haber sido menor o mayor que 1 L.

5.10. La molaridad puede aumentarse evaporando parte del disolvente o añadiendo más soluto.

5.11. $$0.0193 \text{ L} \times \frac{0.200 \text{ mol de } AgNO_3}{1 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol de } Ag^+}{1 \text{ mol de } AgNO_3}$$

$$\times \frac{1 \text{ mol de } Cl^-}{1 \text{ mol de } Ag^+} \times \frac{1 \text{ mol de NaCl}}{1 \text{ mol de } Cl^-} = 3.86 \times 10^{-3} \text{ mol de NaCl;}$$

$$\frac{3.86 \times 10^{-3} \text{ mol de NaCl}}{0.0250 \text{ L}} = 0.154 \text{ M en NaCl}$$

Capítulo 6

6.1. Se transfiere un poco de energía mecánica a la pelota para acelerarla hacia arriba. Su energía potencial aumenta al llegar más alto, pero su energía cinética disminuye en la misma cantidad, así que en algún momento la pelota deja de subir y comienza a caer. Al caer, parte de su energía potencial se convierte en energía cinética y la pelota se mueve cada vez más rápidamente hasta que choca con el piso. En ese momento, parte de la energía cinética de la pelota se transfiere a los átomos, moléculas o iones que constituyen el piso y los hace que se muevan más rápidamente. Finalmente, toda la energía cinética de la pelota se transfiere y deja de moverse. En la nanoescala, las partículas del piso (y algunas del aire que la pelota atravesó al caer) se están moviendo más rápidamente en promedio, y la temperatura del piso (y del aire) es un poco más alta. La energía se dispersó entre un número mucho mayor de partículas.

6.2. $q = c \times m \times \Delta T$

$$\Delta T = \frac{q}{c \times m} = \frac{24.1 \times 10^3 \text{J}}{(0.902 \text{ J/g °C})(250. \text{ g})} = 107 \text{ °C}$$

$\Delta T = T_f - T_i$; $107 \text{ °C} = T_f - 5.0 \text{ °C}$; $T_f = 112 \text{ °C}$

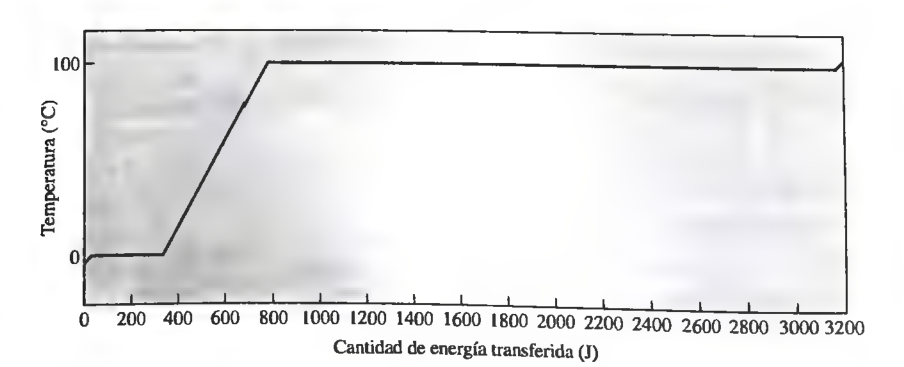
6.3. De la tabla 6.1, $c_{granito} = 0.79$ J/g °C y $c_{H_2O(l)} = 4.184$ J/g °C. Puesto que el agua tiene mayor capacidad calorífica específica, la misma cantidad de calentamiento elevará menos su temperatura. Por tanto, la roca (granito) estará más caliente.

6.4.

Metal	Capacidad calorífica molar (J/mol °C)
Al	24.3
Fe	25.1
Cu	25.2
Au	25.2

Las capacidades caloríficas molares de los metales tienen valores muy similares entre sí, pero muy diferentes del valor para el alcohol etílico. La capacidad calorífica molar de un metal es cercana a 25 J/mol °C, pero al parecer la misma regla no aplica a otras clases de sustancias.

6.5



Puesto que el calor de vaporización es casi siete veces mayor que el de fusión, la temperatura se mantiene constante a 100 °C un tiempo casi siete veces mayor que el que se mantiene constante a 0 °C. Se mantiene constante a 0 °C un tiempo un poco menor que el requerido para calentar el agua de 0 a 100 °C (vea la gráfica en la parte inferior de la pág. A-54)

6.6. • Calor de fusión: 237 g × 333 J/g = 78.9 kJ
• Calentamiento del líquido: 237 g × 4.184 J/(g °C) × 100. °C = 99.2 kJ
• Calor de vaporización: 237 g × 2260 J/g = 536 kJ
• Calentamiento total: = (78.9 + 99.2 + 536) kJ = 714 kJ

6.7. La dirección de transferencia de energía se indica con el *signo* del cambio de entalpía. La transferencia hacia el sistema corresponde a un cambio positivo de entalpía.

6.8. A causa de los calores de fusión y de vaporización, el cambio de entalpía es diferente cuando un reactivo o producto está en un estado distinto.

6.9. Sí, violaría la primera ley de la termodinámica. Según el supuesto, podríamos crear energía partiendo de 2 mol de HCl, rompiendo todas las moléculas, recombinando los átomos para formar 1 mol de H_2 y 1 mol de Cl_2, y haciendo reaccionar el H_2 y el Cl_2 para dar 2 HCl.

$$2\,HCl \longrightarrow \text{átomos} \longrightarrow H_2 + Cl_2 \qquad \Delta H^\circ = +185\text{ kJ}$$
$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2\,HCl \qquad \Delta H^\circ = -190\text{ kJ}$$

El efecto neto de estos dos procesos es que sigue habiendo 2 mol de HCl, pero se crearon 5 kJ de energía. Esto es imposible según la primera ley de la termodinámica.

6.10. En el ejemplo 6.4 el número de enlaces es el mismo antes (4 C—H y 2 O═O) y después (2 C═O y 4 O—H) de la reacción, pero los enlaces C═O que se forman son casi dos veces más fuertes que cualquiera de los otros enlaces. La formación de enlaces *más fuertes* hace que la reacción sea exotérmica.

En la práctica de resolución de problemas 6.4 sólo se rompen 3 enlaces (2 H—H y 1 O═O) y se forman 4 enlaces (4 O—H). La fuerza de todos los enlaces es parecida, así que la formación de *más* enlaces hace que la reacción sea exotérmica.

6.11. (a) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g) \qquad \Delta H^\circ = -46.11\text{ kJ}$

(b) $N_2(g) \longrightarrow N_2(g)$. Esta ecuación dice que se parte de 1 mol de N_2 y se termina con 1 mol de N_2. Puesto que no hay cambio, no puede haber cambio de entalpía, así que $\Delta H_f^\circ(N_2(g)) = 0$.

6.12. $H_2N{-}NH_2 + O{=}O \longrightarrow N{\equiv}N + H{-}O{-}H + H{-}O{-}H$ (cada N unido a dos H)

$$\Delta H^\circ = \{4\,(389) + 159 + 498 - 946 - 4(463)\}\text{ kJ} = -585\text{ kJ}$$

$$500\text{ lb de }N_2H_4 \times \frac{454\text{ g}}{\text{lb}} \times \frac{1\text{ mol}}{32.04\text{ g}} \times \frac{585\text{ kJ}}{1\text{ mol de }N_2H_4} = 4 \times 10^6\text{ kJ}$$

6.13. (a) $CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$

$$\Delta H^\circ = \{-393.509 + 2(-241.818) - (-74.81)\}\text{ kJ} = -802.34\text{ kJ}$$

$$\frac{802.34\text{ kJ}}{1\text{ mol de }CH_4} \times \frac{1\text{ mol}}{16.0426\text{ g}} = 50.013\text{ kJ/g de }CH_4$$

(b) $C_8H_{18}(\ell) + \frac{25}{2}O_2(g) \longrightarrow 8\,CO_2(g) + 9\,H_2O(g)$

$$\Delta H^\circ = \{8(-393.509) + 9\,(-241.818) - (-249.952)\}\text{ kJ} = -5074.48\text{ kJ}$$

$$\frac{5074.48\text{ kJ}}{1\text{ mol de }C_8H_{18}} \times \frac{1\text{ mol}}{114.23\text{ g}} = 44.423\text{ kJ/g de }C_8H_{18}$$

(c) $N_2H_4(\ell) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2\,H_2O(g)$

$$\Delta H^\circ = \{2(-241.818) - 50.63\}\text{ kJ} = -534.26\text{ kJ}$$

$$\frac{534\text{ kJ}}{1\text{ mol de }N_2H_4} \times \frac{1\text{ mol}}{32.045\text{ g}} = 16.672\text{ kJ/g de }N_2H_4$$

(d) $H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O\,(g)$

$$\Delta H^\circ = -241.818\text{ kJ}$$

$$\frac{241.818\text{ kJ}}{1\text{ mol de }H_2} \times \frac{1\text{ mol}}{2.0158\text{ g}} = 119.96\text{ kJ/g de }H_2$$

(e) $CH_2O(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O$

$$\Delta H^\circ = -425\text{ kJ}$$

$$\frac{425\text{ kJ}}{1\text{ mol de }CH_2O} \times \frac{1\text{ mol}}{30.03\text{ g}} = 14.1\text{ kJ/g }CH_2O$$

El hidrógeno es el que más energía por gramo proporciona.

Capítulo 7

7.1. A^{***} $A^{**}B^{*}$ $A^{*}B^{**}$ B^{***}

Si se añaden C, D y E, hay muchos acomodos más:

$A^{*}B^{*}C^{*}$	$A^{*}B^{*}D^{*}$	$A^{*}B^{*}E^{*}$	$A^{*}C^{*}D^{*}$	
$A^{*}C^{*}E^{*}$				
$A^{*}D^{*}E^{*}$	$B^{*}C^{*}D^{*}$	$B^{*}C^{*}E^{*}$	$B^{*}D^{*}E^{*}$	
$C^{*}D^{*}E^{*}$				
$A^{**}C^{*}$	$A^{**}D^{*}$	$A^{**}E^{*}$	$B^{**}C^{*}$	$B^{**}D^{*}$
$B^{**}E^{*}$	$C^{**}A^{*}$	$C^{**}V^{*}$	$C^{**}D^{*}$	$C^{**}E^{*}$
$D^{**}A^{*}$	$D^{**}B^{*}$	$D^{**}C^{*}$	$D^{**}E^{*}$	$E^{**}A^{*}$
$E^{**}B^{*}$	$E^{**}C^{*}$	$E^{**}D^{*}$	C^{***}	D^{***}
E^{***}				

Hay 35 posibles acomodos, pero sólo cuatro de ellos tienen la energía confinada a los átomos A y B. La probabilidad de que toda la energía permanezca en A y B es entonces 4/35 = 0.114, un poco más del 11%.

7.2. Utilizando temperaturas Celsius y $\Delta S = q/T$, si la temperatura fuera −10 °C, el valor de ΔS sería negativo, lo cual contradice el hecho de que la transferencia de energía a una muestra debe incrementar el movimiento molecular y por tanto la entropía.

7.3. $T_2 - T_1 = (t_2 + 273.15) - (t_1 + 273.15)$
$= t_2 - t_1 + 273.15 - 273.15$
$= t_2 - t_1$

7.4. (a) $\Delta S = q/T = \Delta H^\circ/T = 30.8\text{ kJ}/(80.1 + 273.15)\text{K}$
$= 8.72 \times 10^{-2}\text{ kJ/K} = 87.2\text{ J/K}$

(b) Para la condensación de vapor el signo de $\Delta H°$ es negativo, así que $\Delta S° = -87.2$ J/K.

7.5. (a) El reactivo es un gas. Los productos también son gases, pero el número de moléculas ha aumentado. La entropía es mayor para los productos.
(b) El reactivo es sólido. El producto es una solución. El mezclado de iones sodio y cloruro entre moléculas de agua hace que el producto tenga mayor entropía.
(c) El reactivo es sólido. Los productos son un sólido y un gas. La entropía mucho mayor del gas hace que los productos tengan mayor entropía.

7.6. Puesto que $\Delta S_{entorno} = -\Delta H/T$ a una temperatura dada, cuanto mayor es el valor de T menor es el valor de $\Delta S_{entorno}$. Si $\Delta S_{sistema}$ no cambia mucho con la temperatura, entonces $\Delta S_{universo}$ también debe reducirse. En este caso, dado que $\Delta S_{sistema}$ es negativo, $\Delta S_{universo}$ se volvería negativo a una temperatura lo bastante alta.

7.7. (a) Puesto que tanto $\Delta H°$ como $\Delta S°$ son negativos, esta reacción pertenece a la segunda categoría y favorece a los productos a temperatura ambiente. (b) Tercera categoría, favorece a los reactivos. (c) Primera categoría, favorece a los productos. (d) Cuarta categoría, favorece a los reactivos.

7.8. $\Delta S°_{sistema} = 2$ mol de HCl(g) $\times$ $S°$(HCl(g)) $-$ 1 mol de H_2(g) $\times$ $S°(H_2(g))$ $-$ 1 mol de Cl_2(g) $\times$ $S°(Cl_2(g))$
$= (2 \times 186.908 - 130.684 - 223.036)$ J/K
$= 20.096$ J/K

$\Delta S°_{entorno} = -\Delta H°/T = -[2$ mol de HCl(g) $\times$ $(-92.307$ kJ/mol)]/298.15 K
$= 619.20$ J/K

$\Delta S°_{universo} = (619.20 + 20.096)$ J/K $= 639.29$ J/K

7.9. (a) $\Delta S°(\text{i}) = \{2 \times (27.78) + \frac{3}{2} \times (205.138) - 87.40\}$ J/K $= 275.86$ J/K

$\Delta H°(\text{i}) = -\Delta H_f°(Fe_2O_3(s)) = 824.2$ kJ

$\Delta G°(\text{i}) = -\Delta G_f°(Fe_2O_3(s)) = 742.2$ kJ

$\Delta S°(\text{ii}) = \{50.92 - 2 \times (28.3) - \frac{3}{2} \times (205.138)\}$ J/K $= -313.4$ J/K

$\Delta H°(\text{ii}) = \Delta H_f°(Al_2O_3(s)) = -1675.7$ kJ

$\Delta G°(\text{ii}) = \Delta G_f°(Al_2O_3(s)) = -1582.3$ kJ

El paso i favorece a los reactivos. El paso ii favorece a los productos.

(b) Reacción neta: $Fe_2O_3(s) + 2\ Al(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + Al_2O_3(s)$

$\Delta S° = 273.86$ J/K $+ (-313.4$ J/K$) = -37.5$ J/K

$\Delta H° = 824.2$ kJ $+ (-1675.7$ kJ$) = -851.5$ kJ

$\Delta G° = 742.2$ kJ $+ (-1582.3$ kJ$) = -840.1$ kJ

La reacción neta tiene $\Delta G°$ negativo y por tanto favorece a los productos. Para la reacción *neta*, $\Delta S°$, $\Delta H°$ y $\Delta G°$ son todos negativos.

(c) Si las dos reacciones se acoplan, es posible obtener hierro del óxido de hierro(III) aunque esa reacción no favorece a los productos sola. El $\Delta G°$ negativo tan grande de la formación de Al_2O_3(s) hace que el $\Delta G°$ global de las reacciones acopladas sea negativo.

(d) $Mg(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$

$\Delta G° = \Delta G_f°(MgO(s)) = -569.43$ kJ

Acoplando las reacciones, tenemos

$Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + \frac{3}{2} O_2(g)$ $\quad \Delta G_1° = 742.2$ kJ

$3 \times (Mg(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow MgO(s))$

$\Delta G_2° = 3(-569.43)$ kJ $= -1708.29$ kJ

$Fe_2O_3(s) + 3\ Mg(s) \longrightarrow 2\ Fe(s) + 3\ MgO(s)$

$\Delta G_3° = -966.1$ kJ

7.10. $\Delta G° = -2870$ kJ $+ 32 \times (30.5$ kJ$) = -1894$ kJ. Los 1894 kJ de energía libre de Gibbs se transforman en energía térmica.

7.11. 64,500 g ATP/50 g ATP = 1290 veces se debe reciclar cada ADP a ATP en promedio.

Capítulo 8

8.1. La frecuencia de la luz disminuye al aumentar su longitud de onda, por la relación $\lambda\nu = c$.

8.2. Los teléfonos celulares usan ondas de radio de más alta frecuencia.

8.3. Para el fotón de rayos X,

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34}\ \text{J·s} \left(\frac{2.998 \times 10^8\ \text{m s}^{-1}}{2.36 \times 10^{-9}\ \text{m}}\right) = 8.42 \times 10^{-17}\ \text{J}$$

Este fotón tiene unas 265 veces más energía que un fotón de luz anaranjada (3.18×10^{-19} J).

8.4. En una muestra de gas hidrógeno excitado hay muchos átomos, y cada uno puede existir en uno de los estados excitados posibles para el hidrógeno. Las líneas espectrales observadas son resultado de todas las posibles transiciones de todos estos átomos de hidrógeno.

8.5. El número máximo de orbitales *s* que puede haber en un nivel electrónico dado es de uno. El número máximo de orbitales *p* en un nivel electrónico dado es de tres. El número máximo de orbitales *d* en un nivel electrónico dado es de cinco. El número máximo de orbitales *f* en un nivel electrónico dado es de siete. El número cuántico principal del nivel en que comienza a haber orbitales *f* es $n = 4$.

8.6. El primer nivel que puede contener orbitales *g* es el $n = 5$. Habría nueve orbitales *g*.

8.7. (a) El número máximo de electrones en el nivel $n = 3$ es de 18 (2 electrones por orbital). Los orbitales se designan $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{z^2}$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ y $3d_{x^2-y^2}$. (b) El número máximo de electrones en el nivel $n = 4$ es de 32. Los orbitales se designan $4s$, $4p_x$, $4p_y$, $4p_z$, $4d_{z^2}$, $4d_{xy}$, $4d_{yz}$, $4d_{xz}$, $4d_{x^2-y^2}$, y los siete orbitales $4f$, que no se designan por nombre en el texto.

8.8. Para el átomo de cloro, $n = 3$ y hay varios electrones en este en este nivel de energía más alto. La configuración es
3s ⌐3p¬
[↑↓] [↑↓][↑↓][↑]. Para el átomo de azufre, el nivel más alto

de energía es $n = 3$ y hay un electrón menos. La configuración es $3s$ [↑↓] $3p$ [↑↓][↑][↑].

8.9. La configuración de gas noble para el yodo es [Kr] $5s^2 4d^{10} 5p^5$, Sus electrones internos están representados por [Kr]$4d^{10}$ y sus electrones de valencia están representados por $5s^2 5p^5$.

8.10. Las configuraciones electrónicas del Se y Te son [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^4$ y [Kr]$5s^2 4d^{10} 5p^4$, respectivamente. Los elementos del mismo grupo principal tienen configuraciones electrónicas similares.

8.11. La estructura de puntos es $:\ddot{\text{N}}\text{a}:^+$. El elemento Ne tiene esta estructura de puntos. Por el mismo tipo de razonamiento, la estructura del ion O^{2-} es $:\ddot{\text{O}}:^{2-}$. Ésta también es la estructura de puntos del átomo de Ne.

8.12. Las configuraciones electrónicas de los siguientes iones son (a) Cl^-, [Ne]$3s^2 3p^6$; (b) O^{2-}, [He]$2s^2 2p^6$; (c) N^{3-}, [He]$2s^2 2p^6$; (d) Se^{2-}, [Ar]$4s^2 3d^{10} 4p^6$.

8.13. La configuración [Ar]$3d^4 4s^2$ del cromo tiene cuatro electrones no apareados, y la configuración [Ar]$3d^5 4s^1$ tiene seis electrones no apareados.

8.14. El átomo de Cu en estado basal tiene la configuración [Ar]$4s^1 3d^{10}$. Cuando pierde un electrón, se convierte en el ion Cu^+ con la configuración [Ar]$3d^{10}$. La estabilidad es mayor gracias a que el conjunto de orbitales $3d$ está totalmente lleno.

8.15. Decisión del estudiante.

8.16. Fe(acac)$_2$ contiene un ion Fe^{2+} con configuración electrónica $3d$ de [↑↓][↑][↑][↑][↑]. Esta configuración tiene cuatro electrones no apareados. El compuesto Fe(acac)$_3$ contiene un ion Fe^{3+} con una configuración electrónica $3d$ de [↑][↑][↑][↑][↑] que tiene cinco electrones no apareados. Fe(acac)$_3$, con más electrones no apareados por molécula, experimentaría una atracción más fuerte en un campo magnético.

8.17. Por $E = h\nu$, la energía de un fotón de radio de 100 MHz es de unos 6×10^{-26} J. En el ejercicio 8.3 se calculó que la energía de un fotón de rayos X es de unos 8.42×10^{-17} J, casi mil millones de veces más alta que la del fotón de radio. Estamos bañados constantemente por ondas de radio (radio y teledifusión, teléfonos celulares, etc.) sin sufrir efectos dañinos por esos fotones. En cambio, nuestra exposición a los fotones de rayos X se debe regular cuidadosamente. Estos fotones tienen suficiente energía para romper un enlace químico. Si la energía de un enlace típico es de unos 100 kJ por mol de enlaces, entonces cada enlace requiere sólo cerca de 1.6×10^{-19} J de energía para romperse. El fotón de rayos X tiene unas 100 veces la energía necesaria para hacerlo.

8.18. El átomo de Si es más grande que el de C porque está debajo de él en el Grupo 4A, y el tamaño de los átomos aumenta al bajar por un grupo. El átomo de Al está inmediatamente a la derecha de Si en el tercer periodo. Los átomos crecen de derecha a izquierda en un periodo. Por tanto, de menor a mayor tamaño atómico, son C, Si y Al.

8.19. La tendencia en los tamaños de los iones es $P^{3-} > S^{2-} > Cl^-$. Los átomos mismos también exhiben esta tendencia. Además, cada uno de estos iones representa niveles de valencia totalmente llenos para sus átomos respectivos. Los tres electrones extra del ion P^{3-} no sienten una carga nuclear tan grande como los dos electrones extra del ion S^{2-}, así que ocupan un volumen mayor alrededor del núcleo de fósforo. El mismo razonamiento se puede aplicar para los electrones extra del ion S^{2-} en comparación con el electrón extra del ion C^-.

8.20. En orden de menor a mayor energía de primera ionización, Ba < Al < Mg < P < F.

8.21. Se espera que la diferencia más grande entre dos energías de ionización sucesivas para un átomo de fósforo, esté entre la energía de la quinta ionización (donde se elimina el último de los electrones de valencia) y la de sexta ionización (donde se elimina el primero de los electrones internos).

8.22. La estructura de puntos de Lewis para el átomo de nitrógeno es $\cdot\ddot{\text{N}}\cdot$. El átomo de N combinado en una proteína estaría como —N(—)(—): . Hay dos electrones de valencia no enlazados en casi todos los compuestos que contienen este tipo de átomos de N. Un ion Be^{2+}, al ser muy pequeño y con carga grande, es atraído hacia los electrones no apareados del átomo de nitrógeno, —N(—)(—): Esta interacción sin duda afectaría a la molécula que contiene el átomo de N. Se cree que es así como los iones Be^{2+} causan efectos tóxicos en los sistemas vivos.

8.23. Con base en una relación oxígeno:nitrógeno creciente, el orden es N_2O, NO, N_2O_3, NO_2 y N_2O_5.

8.24. Las fórmulas de los compuestos de flúor con C, P, S, Br y Se si se oxidan al máximo son CF_4, PF_5, SF_6, BrF_7 y SeF_6.

8.25.

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
MF	MF_2	MF_3	MF_4	MF_5	MF_6	MF_7

Capítulo 9

9.1. [octágono] C_8H_{16}

9.2. N_2 tiene sólo 10 electrones de valencia. La estructura de Lewis que se muestra tiene 14 electrones de valencia.

9.3. La estructura de Lewis del monóxido de carbono (c) es la única correcta. De las demás, (a) es incorrecta porque sólo hay 10 electrones de valencia, no 14 como se muestra; (b) es incorrecta porque, aunque muestra el número correcto de electrones de valencia (26), hay un doble enlace entre F y N en lugar de un enlace sencillo con un par solitario del N; esto hace que haya más de un octeto alrededor de F en lugar de un solo enlace y un par solitario en N, que daría tanto a N como a F un octeto; (d) no es correcta porque COCl debería tener 17 electrones de valencia, no 16 como se muestra.

9.4. C—N > C═N > C≡N; el orden de mayor a menor energía de enlace es el orden opuesto: C≡N > C═N > C—N.

9.5. (a)

(b) $C_{20}H_{12}$

9.6.

9.7.

CH_3 — 1, 2 — CH_3, 3, 4 — CH_3, 5, 6

1,2,4-trimetilbenceno

9.8. (a) La diferencia de electronegatividad entre el sodio y el cloro es de 2.0, suficiente para que haya transferencia de electrones del sodio al cloro para formar iones Na^+ y Cl^-. El NaCl fundido conduce una corriente eléctrica, lo que indica la presencia de iones.

(b) Hay una diferencia de electronegatividad de 1.2 en BrF, que basta para formar un enlace covalente polar, pero no para que haya transferencia de electrones y formación de iones.

9.9. $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_2(OH)_2]^+$

9.10. K_2SO_4 es análogo a $K_2[NiCl_4]$.

9.11. (a) Tres iones oxalato por cada Mn^{2+}; (b) 4−; (c) Cinco

O O, C—C, O O, Mn^{2+}

9.12. (a) 2+; 4− para el complejo = (6 × 1− para seis CN^-) + (2+ [para Fe^{2+}]); (b) 3+; se requieren cuatro iones Fe^{3+} para balancear tres iones $[Fe(CN)_6]^{4-}$.

Capítulo 10

10.1. SCl_2 tiene cuatro pares de enlace y dos pares solitarios en el S. Dado que los pares solitarios ocupan más volumen que los de enlace, cabe esperar que el ángulo ClSCl sea menor que 109.5°. (El valor experimental es 102.7°.) PCl_3 tiene tres pares de enlace y un par solitario en el P. Cabe esperar que el ángulo ClPCl sea menor que 109.5°. (El valor experimental es de 102.7°.) ICl_2^- tiene dos pares de enlace y tres pares solitarios en el I. Los átomos de Cl ocupan posiciones axiales, así que el ángulo ClICl es de 180°.

10.2.

H :O::O:

H—C—C—C—O—H

H

tetraédrica — triangular plana — angular

10.3. Un átomo de carbono hibridado sp^3 hibrida los tres orbitales p; no hay orbitales p no hibridados para traslaparse con un orbital p no hibridado de otro átomo.

10.4. Aunque sus átomos H terminales son iguales, NH_3 es polar porque los átomos de H no están dispuestos simétricamente.

10.5. (a) Br (2.8) es más electronegativo que I (2.5).

(b) Todas son moléculas polares porque la electronegatividad del átomo de halógeno es mayor que la del hidrógeno (Cl = 3.0, Br = 2.8, I = 2.5, H = 2.1), lo que crea un dipolo neto. La diferencia de electronegatividad del enlace carbono-halógeno disminuye de C—Cl a C—Br a C—I.

10.6.

δ+ δ− δ+ δ−

:C≡O:------:C≡O: ----- Fuerzas dipolo-dipolo

δ− δ+ δ− δ+

:O≡C:------:O≡C:

10.7. El puente de hidrógeno F—H···F— es el más fuerte porque la diferencia de electronegatividad entre H y F produce un enlace F—H más polar que la menor diferencia de electronegatividad entre O y H o N y H en los enlaces O—H o N—H.

10.8.

H_3C, O, O, N, C—H, N, N—H H—N, N, N, O--------H—N, H, T, G

Puente de hidrógeno

NH_2, N, N, N, N, N, N, CH, O--------H—N, H, C, A

Puente de hidrógeno

Capítulo 11

11.1

$$2\,H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g)$$
$$CH_4(g) + 2\,O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2\,H_2O(g)$$
$$2\,CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\,CO_2(g)$$
$$2\,C_2H_6(g) + 7\,O_2(g) \longrightarrow 4\,CO_2(g) + 6\,H_2O(g)$$
$$2\,H_2S(g) + 3\,O_2(g) \longrightarrow 2\,H_2O(g) + 2\,SO_2(g)$$

11.2 La energía que puede obtenerse del CO y H_2 producidos en el gas de síntesis es más que la energía necesaria para preparar la mezcla de gases a partir de hulla y vapor de agua.

11.3 El CO_2 es un compuesto de baja energía y no puede producir más energía como combustible por oxidación.

11.4 El hidrógeno empleado para hidrogenar la hulla puede provenir del gas de síntesis. El patrón es que todos estos reactivos y productos se obtienen de la hulla y el agua.

11.5 Energía térmica = 3.7×10^7 bbl de pet $\times \dfrac{5.9 \times 10^9 \text{ J}}{1 \text{ bbl de pet}} =$

2.2×10^{17} J

electricidad suministrada = $2.2 \times 10^{17} \text{ J} \times \dfrac{1 \times 10^6 \text{ kwh}}{2.6 \times 10^{12} \text{ J}} \times$

$0.33 = 2.7 \times 10^{10}$ kwh

11.6 Para cualquier planta de electricidad, la cantidad de calor de desecho es cerca del 67% de la energía térmica empleada para generar la electricidad. Para una planta de 100 millones de kwh por día, esto equivale a unos 67×10^6 kwh por día. Las cantidades correspondientes de petróleo, gas natural y hulla son

Petróleo: 67×10^6 kwh/día $\times \dfrac{614 \text{ bbl de pet}}{1 \times 10^6 \text{ kwh}} =$

41×10^3 bbl de pet/día

Gas natural: 67×10^6 kwh/día $\times \dfrac{3.41 \times 10^6 \text{ ft}^3}{1 \times 10^6 \text{ kwh}} =$

230×10^6 ft^3 de gas nat/día

Hulla: 67×10^6 kwh/día $\times \dfrac{137 \text{ t de hulla}}{1 \times 10^6 \text{ kwh}} =$

9.2×10^3t de hulla/día

Una forma de recuperar parte de este calor de desecho sería construir cerca de la planta casas y otras construcciones que necesitan calor en invierno. Otra forma es tratar de transportar parte de este calor a lugares cercanos donde se necesite. Desde una perspectiva de ingeniería, no es posible transportar de forma eficiente energía térmica de baja temperatura. Además, poca gente desea vivir o trabajar cerca de plantas de electricidad grandes.

11.7 Fuentes naturales: respiración animal, incendios forestales, descomposición de productos de celulosa, digestión parcial de carbohidratos, volcanes. Fuentes humanas: quema de combustibles fósiles, quema de desperdicios agrícolas y productos de celulosa refinados como papel, descomposición de compuestos de carbono en rellenos sanitarios.

11.8 Para este cálculo usamos una cifra para 1995 de 347×10^9 millas-pasajero (Air Transport Association: www.air-transport.org). Utilizando la relación de 2×10^3 kg de CO_2/5000 millas-pasajero, podemos calcular el CO_2 liberado.

Cantidad de CO_2 CO_2 = 347×10^9 millas-pas $\times$

$$\frac{2 \times 10^3 \text{ kg de } CO_2}{5 \times 10^3 \text{ millas-pas}} = 1 \times 10^{11} \text{ kg de } CO_2$$

Si un automóvil representativo da 20 mi/galón de combustible y se transportan 1.5 pasajeros en cada viaje, un automóvil obtiene 30 millas-pasajero por galón. El número de galones consumidos sería

Volumen de gasolina = 347×10^9 millas-pasajero $\times$

$$\frac{1 \text{ gal de gasolina}}{30 \text{ millas-pas}} = 1 \times 10^{10} \text{ gal de gasolina}$$

Suponemos que la gasolina produce más o menos la misma masa de CO_2 por galón que el combustible de avión, 2×10^3 kg CO_2/200 galones.

Cantidad de CO_2 de gasolina =

1×10^{10} gal de gasolina $\times \dfrac{2 \times 10^3 \text{ kg de } CO_2}{200 \text{ gal de gasolina}} =$

1×10^{11} kg CO_2

Así que las cifras son más o menos iguales para ambos modos de transporte.

11.9 La molécula de acetaldehído tiene dos átomos de hidrógeno menos que la de etanol. Una pérdida de hidrógeno es oxidación. La molécula de acetaldehído está más oxidada que la de etanol. Si comparamos las fórmulas del acetaldehído y el ácido acético, hay el mismo número de átomos de hidrógeno, pero la molécula de ácido acético tiene un átomo de oxígeno adicional. Una ganancia de oxígeno es oxidación. Por tanto, la molécula de ácido acético está más oxidada que la de acetaldehído.

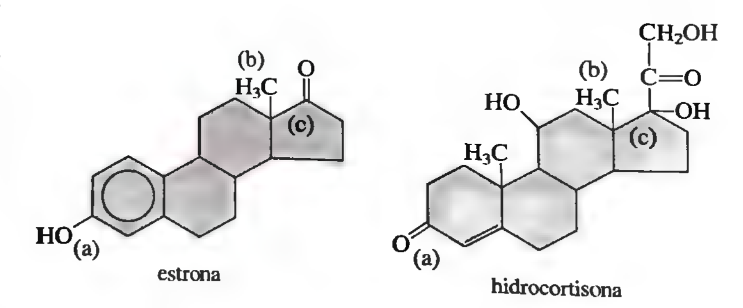
11.10 Diez átomos de carbono en una molécula de alcohol la hacen mucho menos soluble en agua que alcoholes con menor número de átomos de carbono

11.11 El aldehido formado por la oxidación parcial del metanol es formaldehído. Este compuesto puede ser un carcinógeno humano. Su toxicidad se resume en varias fuentes. Véase http://www.instantref.com/formald.htm#iris-formaldehyde.

11.12 (a) alcohol isopropílico, (b) etilenglicol, (c) alcohol etílico, (d) glicerol, (e) alcohol metílico

11.13 $CH_3CH_2CH_2OH$ propanol

11.14 Estos compuestos constan de cuatro anillos fusionados. Tres de los anillos tienen seis miembros y uno tiene cinco. Además, todas las estructuras tienen un átomo de oxígeno en la posición (a) y un grupo CH_3 en la posición (b). La posición (c) está ocupada por al menos un átomo en todas las estructuras.



11.15 ácido nonanoico $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH$, y ácido decanoico

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—OH$$

11.16

$$H_2C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$$
$$H-C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$$
$$H_2C-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_7-CH_3$$

11.17 Los extremos de las cadenas pueden estar ocupados por grupos OH de moléculas de agua así como algunos de los grupos OR de las moléculas iniciadoras.

11.18

$$H_2N-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\left(-\overset{H}{\overset{|}{N}}-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}\right)_n-\overset{H}{\overset{|}{N}}-CH_2-CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

11.19 PVC $(-CH_2-CHCl-)_n$ productos de combustión, H_2O, CO_2, HCl

Poliestireno $(-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$ productos de combustión, H_2O, CO_2

Poliestireno $(-CH_2-CH_2-)_n$ productos de combustión, H_2O, CO_2

Politetrafluoroetileno $(-CF_2-CF_2-)_n$ productos de combustión, HF, CO_2

11.20 La serina y la glutamina pueden formar puentes de hidrógeno entre sí, al estar cercanas en dos cadenas proteínicas adyacentes porque tienen grupos polares en sus moléculas. La glicina y la valina no pueden hacerlo porque no tienen grupos polares adicionales en sus moléculas.

11.21

$$H_2N-\underset{CH_3}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{CH_2OH}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{CH_2C_6H_5}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\underset{H}{N}-\underset{CH_2SH}{\overset{H}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

11.22 Puede haber ramificación de cadenas en cualquier punto donde haya un grupo OH.

11.23 Los grupos OH de esta molécula le permiten formar muchos puentes de hidrógeno con las moléculas de disolvente (agua).

11.24 La celulosa contiene moléculas de glucosa unidas por enlaces β-1,4. Los rumiantes tienen grandes colonias de bacterias y protozoarios que viven en el primer estómago y digieren la celulosa.

11.25 Si las personas pudieran digerir celulosa, plantas comunes fáciles de cultivar se convertirían en alimentos. Ya no se dependería tanto del cultivo de plantas para obtener alimentos. Además, podría usarse toda la planta como alimento, no sólo ciertas partes. Por otra parte, en tiempos de hambruna podría escasear la celulosa. La destrucción de árboles y otras plantas para comerlas podría extender regiones desérticas y causar la desaparición de especies vegetales enteras.

Capítulo 12

12.1 (a) $\dfrac{\Delta c}{\Delta t} = \dfrac{(0.0030 - 0.0040)\ M}{(800 - 600)\ s} = -5.0 \times 10^{-6}$ M/s; velocidad $= 5.0 \times 10^{-6}$ M/s

(b) $\dfrac{\Delta c}{\Delta t} = \dfrac{(0.0015 - 0.0020)\ M}{(1300 - 1100)\ s} = -2.5 \times 10^{-6}$ M/s; velocidad $= 2.5 \times 10^{-6}$ M/s

(c) $\dfrac{\Delta c}{\Delta t} = \dfrac{(0.0017 - 0.0072)\ M}{(1200 - 200)\ s} = -5.5 \times 10^{-6}$ M/s; velocidad $= 5.5 \times 10^{-6}$ M/s

12.2 La velocidad (c) es 1/2 de la velocidad (a) y la concentración de cisplatino también es la mitad.
La velocidad (d) es 1/2 de la velocidad (b) y la concentración de cisplatino también se reduce a la mitad.
La velocidad (e) es 1/2 de la velocidad (c) y la concentración de cisplatino también es la mitad.
La velocidad de reacción es proporcional a la concentración de cisplatino.

12.3 k $= Ae^{-Ea/RT} = (6.31 \times 10^8$ L/mol · s$) \times e^{-10000\ J/mol/(8.314\ J/K\ mol \times 370\ K)}$
$= 2.44 \times 10^7$ L/mol · s
velocidad $=$ k $[NO][O_3] = (2.44 \times 10^7$ L/mol · s$)(0.0010$ M$)(0.00050$ M$)$
$= 12$ mol/L · s

12.4 (a) La concentración de un catalizador homogéneo debe aparecer en la ecuación de velocidad.
(b) Un catalizador no aparece en la ecuación neta de una reacción.
(c) Un catalizador homogéneo siempre debe estar en la misma fase que los reactivos.

12.5 $100\ \text{tons} \times \dfrac{1000\ \text{kg}}{\text{ton}} \times \dfrac{1000\ \text{g}}{\text{kg}} \times \dfrac{1\ \text{mol}}{104.46\ \text{g}} \times \dfrac{6.022 \times 10^{23}\ \text{moléculas}}{1\ \text{mol}} \times \dfrac{100{,}000\ \text{moléculas de ozono}}{1\ \text{molécula de } CF_3Cl} = 5.76 \times 10^{34}$ moléculas de ozono

Capítulo 13

13.1 La mezcla *no* está en equilibrio, pero la reacción es tan lenta que no hay cambio en las concentraciones. Podemos demostrar que el sistema no está en equillibrio añadiendo un catalizador o elevando la temperatura para acelerar la reacción.

13.2 (a) La nueva mezcla no está en equilibrio porque el cociente [*trans*]/[*cis*] es diferente de la constante de equilibrio (es la mitad).
(b) La velocidad *cis* → *trans* no varía porque [*cis*] no cambia. La velocidad *trans* → *cis* se reduce a la mitad porque [*trans*] ha disminuído a la mitad.
(c) El valor de K es 1.65 a 500 K, lo que indica que [*trans*] = 1.65[*cis*].
(d) 0.165 mol/L

13.3 (a) $K_2 = \dfrac{[O_3]^2}{[O_2]^3} = K_1^2 = (2.5 \times 10^{-29})^2 = 6.2 \times 10^{-58}$
(b) $K_3 = 1/K_2 = 1/(6.2 \times 10^{-58}) = 1.6 \times 10^{57}$

13.4 Las reacciones (a) y (c) favorecen a los productos. La reacción (b) es la que menos favorece a los productos, seguida de (d), (c) y (a).

13.5 $[Ag^+]$ sería mayor para AgCl porque la constante de equilibrio, aunque pequeña, es menor que la de la disolución de AgI.

13.6 (a) $\Delta G° = -300.194$ kJ; $K = 4.2 \times 10^{52}$
(b) $\Delta G° = 457.144$ kJ; $K = 3.1 \times 10^{-80}$
(c) $\Delta G° = -21$ kJ; $K = 5.6 \times 10^{3}$
(d) $\Delta G° = 47.65$ kJ; $K = 3.8 \times 10^{-9}$
Cuando $\Delta G°$ es negativo, K es grande (>1); cuando $\Delta G°$ es positivo, el valor de K es pequeño (<1). Tanto $\Delta G°$ como K indican si una reacción favorece o no a los productos.

13.7 (a) La constante de equilibrio es grande y es igual a $1/(1.8 \times 10^{-5}) = 5.6 \times 10^4$.
(b) El ion amonio y el ion hidróxido son muy reactivos porque k tiene un valor elevado.
(c) Los iones NH_4^+ y OH^- reaccionarían para formar NH_3 y agua.
(d) 5.6×10^4

13.8 $PCl_5(s) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$
(a) La adición de agua desplazará el equilibrio hacia la izquierda porque $[Cl_2]$ será mayor.
(b) La adición de PCl_3 desplazará el equilibrio hacia la izquierda porque $[PCl_3]$ aumenta.
(c) El adicionar $PCl_5(s)$ no desplaza el equilibrio porque $[PCl_5]$ no aparece en la expresión de la constante de equilibrio $K = [PCl_3][Cl_2]$.

13.9 Si $[HI] = 3 \times 0.0963$, $[H_2] = 3 \times 0.102$ y $[I_2] = 3 \times 0.00183$, entonces

$$K = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(0.306)\,(0.00549)}{(0.2889)^2} = 0.0201$$

que concuerda con una diferencia de 1 en la última cifra significativa. El sistema está en equilibrio.

13.10 $[N_2O_4] = 0.292 \times 4/1.33 = 0.878$
$[NO_2] = 4.1 \times 10^{-2} \times 4/1.33 = 0.123$
La reacción deberá desplazarse a la izquierda

	$N_2O_4 \rightleftharpoons$	$2\,NO_2$
Concentración inicial	0.878	0.123
Cambio durante la reacción	x	$-2x$
Concentración de equilibrio	$0.878 + x$	$0.123 - 2x$

$$5.88 \times 10^{-3} = \frac{(0.123 - 2x)^2}{0.878 + x}$$

$$5.16 \times 10^{-3} + 5.88 \times 10^{-3}x = 1.51 \times 10^{-2} - 0.492x + 4x^2$$

$$4x^2 - 0.498x + 9.94 \times 10^{-3} = 0$$

$$x = \frac{0.498 \pm \sqrt{0.248 - 0.159}}{8} = \frac{0.498 \pm 0.298}{8}$$

$x_- = 0.0250$
$x_+ = 0.0995$, que da $[NO_2]$ negativa
$[NO_2] = 0.123 - 2 \times 0.0250 = 0.073$ (menos de 3×0.041)
$[N_2O_4] = 0.878 + 0.0250 = 0.903$ (más de 3×0.292)

13.11 (a) $PV = nRT \qquad P = \frac{n}{V}RT = cRT \qquad c = P/RT$

(b) $$K = \frac{C_{N_2O_4}}{C^2_{NO_2}} = \frac{\frac{P_{N_2O_4}}{RT}}{\left(\frac{P_{NO_2}}{T}\right)^2} = \frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}} \times RT$$

Sea $K_p = \frac{P_{N_2O_4}}{P^2_{NO_2}}$;

entonces $$K_p = \frac{K}{RT} = \frac{1.7 \times 10^7\ \text{L/mol}}{0.0821\,\frac{\text{L atm}}{\text{mol K}} \times 298\ \text{K}} = 6.9/\text{atm}$$

Observe que aquí usamos el valor de R que probablemente conoce, 0.0821 L atm/mol · K, porque este valor conecta unidades de concentración (mol/L) y unidades de presión (atm). También incluimos unidades de concentración y presión apropiadas en la constante de equilibrio.

13.12 La parte (a) se resolverá con detalle y sólo se darán las respuestas a las partes (b), (c) y (d).
(a) $\Delta H° = -238.66 - (-110.525) = -128.14$ kJ
$\Delta S° = 126.8 - 197.674 - 2\,(130.684) = -332.2$ J/K
Puesto que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$, La T a la que $\Delta G° = 0$ separa las reacciones que favorecen a los reactivos de las que favorecen a los productos.

$$\Delta H° - T\Delta S° = 0 \qquad T = \frac{\Delta H°}{\Delta S°} = \frac{-128{,}140\ \text{J}}{-332.2\ \text{J/K}} = 385.7\ \text{K} = 386\ \text{K}$$

(b) 835 K (c) 5443 K (d) 464 K

Capítulo 14

14.1 $$\text{g de } SO_2 = (2.7 \times 10^8\ \text{moléculas})\left(\frac{64.06\ \text{g de } SO_2}{6.02 \times 10^{23}\ \text{moléculas}}\right) = 2.9 \times 10^{-14}$$

14.2 Primero, las moléculas de gas están muy separadas. Esto permite que casi toda la luz pase. Segundo, las moléculas son mucho más pequeñas que las longitudes de onda de la luz visible. Esto significa que las moléculas no reflejan ni difractan las ondas.

14.3 A medida que se añaden más moléculas de gas a un recipiente cuyo volumen es fijo, habrá más choques de moléculas de gas con las paredes del recipiente. Esto hace que se observe un aumento de presión.

14.4 Al acomodar de menor a mayor la velocidad promedio a 25 °C, que corresponde al orden decreciente, tenemos SF_6, Cl_2, NH_3, H_2.

14.5 Para una muestra de helio, la gráfica se parecerá a la curva marcada He en la figura 14.7. Si se añade un número igual de moléculas de argón, un gas más pesado, al helio, la distribución de velocidades moleculares se parecerá a la suma de las curvas marcadas He y O_2 en la figura 14.7, excepto que la curva del Ar tendrá su máximo un poco a la izquierda del de la curva del O_2.

14.6 (a) El globo colocado en el congelador será más pequeño que el mantenido a temperatura ambiente porque su muestra de helio está más fría y las moléculas de gas ocupan un volumen menor y ejercen menor presión.
(b) Al calentarse el globo con helio que estuvo en el congelador adquirirá el mismo tamaño que el que se mantuvo a la temperatura del ambiente, o tal vez será un poco más grande, porque es más probable que se hayan podido fugar átomos de He del globo a la temperatura ambiental durante el tiempo en que el otro globo estuvo en el congelador. Esto se debe a que los átomos de He del globo a la temperatura del ambiente se mueven más rápidamente y tienen más posibilidades de escapar por diminutas aberturas en la pared del globo.

14.7 El gas de los amortiguadores estará más comprimido. Las moléculas de gas estarán más juntas y chocarán con las pa-

redes del amortiguador más a menudo, por lo que la presión ejercida será mayor.

14.8 El aumentar la temperatura de una muestra de gas hace que sus moléculas se muevan más rápidamente en promedio. Esto hace que en cada choque con las paredes del recipiente intervenga una fuerza mayor, porque en promedio las moléculas se están moviendo a mayor velocidad y golpean la pared con más fuerza. Si el recipiente no cambia (volumen constante), también habrá más choques con las paredes del recipiente porque al ser más rápidas las moléculas chocan con mayor frecuencia. En cambio, si aumentamos el volumen del recipiente las moléculas, más rápidas, tendrán que viajar una mayor distancia antes de golpear las paredes del recipiente. Si aumentamos el volumen lo suficiente, se compensará el aumento en el número de colisiones más fuertes causado por el aumento en la temperatura. Para mantener un volumen constante es preciso que la presión aumente hasta igualar el aumento debido a que los choques de las moléculas de gas con las paredes tienen más fuerza.

14.9 Se requieren 2 mol de O_2 gaseoso para quemar 1 mol de gas metano. Si el aire fuera O_2 puro, el tubo de suministro de oxígeno tendría que ser dos veces más grande que el de metano. Puesto que el aire sólo tiene 1/5 O_2, el tubo de suministro de aire tiene que ser 10 veces mayor que el del metano para asegurar una combustión completa.

14.10 Utilizando la relación 100 globos/26.8 g de He, calcule el número de globos que es posible llenar con 41.8 g de He.

$$\text{Globos} = (41.8 \text{ g de He})\left(\frac{100 \text{ globos}}{26.8 \text{ g de He}}\right) = 155 \text{ globos}$$

Así, esta cantidad de helio llenará más globos que los que se necesitan.

14.11 La teoría cinético-molecular nada dice acerca de la identidad de las moléculas de gas, así que números iguales de moléculas de O_2 y H_2, u O_2 y N_2, o cualquier otro par de gases distintos, en recipientes individuales, ejercerán la misma presión si los números de moléculas son iguales y las temperaturas y volúmenes de los recipientes son iguales.

14.12 (1) Aumentar la presión.
(2) Bajar la temperatura.
(3) Quitar parte del gas por una reacción para formar un producto no gaseoso.

14.13 Densidad de Cl_2 a 25 °C y 0.750 atm $= \dfrac{PM}{RT} =$

$$\frac{(0.750 \text{ atm})(70.905 \text{ g/mol})}{0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})} = 2.17 \text{ g/L}$$

Densidad de SO_2 a 25 °C y 0.750 atm $= \dfrac{PM}{RT} =$

$$\frac{(0.750 \text{ atm})(64.06 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})} = 1.96 \text{ g/L}$$

Densidad de Cl_2 a 35 °C y 0.750 atm $= \dfrac{PM}{RT} =$

$$\frac{(0.750 \text{ atm})(70.905 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(308 \text{ K})} = 2.10 \text{ g/L}$$

Densidad de SO_2 a 25 °C y 2.60 atm $= \dfrac{PM}{RT} =$

$$\frac{(2.60 \text{ atm})(64.06 \text{ g/mol})}{(0.0821 \text{ L atm/mol K})(298 \text{ K})} = 6.81 \text{ g/L}$$

14.14 Densidad de He $= 1.23 \times 10^{-4}$ g/mL
Densidad de Li $= 0.53$ g/mL
Puesto que la densidad de He es mucho menor que la de Li, los átomos de una muestra de He deben estar mucho más separados que los de una muestra de Li. Esta idea es congruente con el principio general de la TCM de que las partículas que constituyen un gas están muy separadas entre sí.

14.15 Una mezcla 50-50 de N_2 y O_2 tiene menos N_2 que el aire. Puesto que las moléculas de N_2 tienen una masa menor que las de O_2, esta mezcla 50-50 tendrá una densidad más baja que la del aire.

14.16 (a) Si bajar la temperatura hace que el volumen se reduzca, por $PV = nRT$, podemos suponer que la presión es constante. El valor de n no cambia. Puesto que ni P ni n cambian, las presiones parciales de los gases en la mezcla tampoco cambian.
(b) Si la presión total de una mezcla de gases aumenta, la presión parcial de cada gas en la mezcla aumenta porque es el producto de la fracción molar de ese gas por la presión total.

14.17 En el ejemplo 14.10 el valor de n depende directamente de la presión medida, P. Las atracciones intermoleculares en un gas real hacen que la P mediada sea un poco menor que para un gas ideal. El menor valor de P hace que el número calculado de moles sea un poco menor. Utilizar este valor un poco más pequeño de n en el denominador hace que la masa molar calculada sea un poco mayor que lo debido.

14.18 Cantidad de O_2 en estado líquido = (1.41 g/mL)(5.0 L)(1000 mL/L)(1 mol/31.998 g O_2) = 220 mol de O_2
vol a TPE = (220 mol)(22.4 L/mol) = 4.9×10^3 L

14.19 Volumen de Ar a TPE = (250,000 t)(2000 lb/t)(453.6 g/lb)(1 mol de ar/39.948 g)(22.4 L/mol) = 1.3×10^{11} L

14.20 (a) HO· + H·
(b) CH_3· + HOH
(c) HO· + ·O·

14.21 Masa de S quemada por h = $(3.06 \times 10^6$ kg)(0.04) = 1×10^5 kg

Masa de SO_2 por h $= (1 \times 10^5 \text{ kg})\left(\dfrac{64.06 \text{ kg de } SO_2}{32.07 \text{ kg de S}}\right) = 2 \times 10^5$ kg

Masa de SO_2 por año = $(2 \times 10^5$ kg/h)(8760 h/año) = 2×10^9 kg/año.

14.22 Porcentaje por vol. de SO_2 = (5 partes de $SO_2/10^6$ partes de aire) × 100% = 5×10^{-4} vol%

14.23 Esmog industrial:
SO_2 de la quema de combustibles que contienen azufre
NO de procesos de combustión
C (hollín) de combustión incompleta
Esmog fotoquímico:
Ozono de la fotodescomposición de NO_2
NO de procesos de combustión
NO_2 de la oxidación de NO

14.24 1 tonelada métrica = 1000 kg = 10^6 g = 1 mg

$$\text{Masa de } HNO_3 = (400 \text{ Mg de } N_2)\left(\frac{2 \text{ Mg de NO}}{\text{Mg de } N_2}\right)$$

$$\left(\frac{1 \text{ Mg de } NO_2}{1 \text{ Mg de NO}}\right)\left(\frac{1 \text{ Mg de } HNO_3}{1 \text{ Mg de } NO_2}\right) = 800 \text{ Mg de } HNO_3$$

14.25 $NO_2 \xrightarrow{h\nu} NO + O$

$O_3 \xrightarrow{h\nu} O_2 + O \qquad O + O_2 \longrightarrow O_3$

Capítulo 15

15.1 Las fuerzas de London son mayores entre las moléculas de bromoformo que entre las de cloroformo porque las primeras tienen más electrones. Esta atracción intermolecular más fuerte hace que las moléculas exhiban una mayor tensión superficial. (El dipolo de cada molécula contribuye menos que las fuerzas de London a las atracciones intermoleculares.

15.2 El agua y el glicerol deben tener tensiones superficiales similares a causa de los numerosos puentes de hidrógeno. El octano y el decano deben tener tensiones superficiales similares porque ambos son hidrocarburos alcanos.

15.3 El agua que se evapora se lleva energía térmica del agua que está dentro de la marmita. Además, se requiere una gran cantidad de energía térmica para hacer que el agua se evapore. Gran parte de esta energía térmica proviene del agua que está en la marmita.

15.4 ΔH_{vap} estimado para Kr $\simeq$ 20 kJ/mol basado en HBr, Cl_2 y C_4H_{10}, pero basado en Xe el valor probablemente sea más cercano a 10 kJ/mol ΔH_{vap} estimado para $NO_2 \simeq$ 20 kJ/mol basado en HI y Cl_2.

15.5 (a) Las moléculas de bromo tienen más electrones que las de cloro; por tanto, se mantienen unidas por atracciones intermoleculares más fuertes.

(b) Las moléculas de amoniaco se atraen por formación de puentes de hidrógeno. Esto hace que el amoniaco tenga un punto de ebullición más alto que el metano, que no forma puentes de hidrógeno.

15.6 (a) 62 °C (b) 0 °C (c) 80 °C

15.7 Se forman burbujas dentro de un líquido en ebullición, cuando la presión de vapor del mismo es igual a la presión ambiental (la presión del entrono sobre la muestra de líquido). Las burbujas están llenas con vapor del líquido. Una forma de demostrar esto sería atrapar algunas de las burbujas y dejar que se condensen. Al condensarse formarán el líquido que hirvió.

15.8 Dos moles de bromo líquido liberan 21.59 kJ de calor al cristalizarse.

Un mol de agua libera 6.02 kj de calor al cristalizarse.

15.9 Si la humedad es elevada la evaporación de agua o la sublimación de hielo son menos favorables. En estas condiciones la sublimación del hielo necesaria para que funcione el refrigerador sin escarcha es menos favorable, y el ciclo de eliminación de escarcha es menos eficaz.

15.10 Es menos probable que las moléculas de impurezas se conviertan de la fase sólida a la de vapor. Esto hace que se queden atrás cuando las moléculas que subliman pasan a la fase gaseosa y luego se condensan en otro lugar. Las moléculas que se condensan son casi todas de la misma especie, así que la muestra sublimada es mucho más pura que la original.

15.11 El punto triple del CO_2, de la figura 15.11, está en 5.2 atm y −57 °C. Al aumentar la presión a más de 5.2 atm, mientras se mantiene la temperatura en −57 °C, provocará la formación de CO_2 sólido.

15.12 (a) Si se libera CO_2 líquido lentamente de un cilindro de CO_2, se formará CO_2 gaseoso. La temperatura se mantiene constante (temperatura ambiental) porque hay tiempo para la transferencia de energía desde el entorno para separar las moléculas de CO_2 contra sus atracciones intermoleculares. Esto puede verse en el diagrama de fases al cambiar la fase de líquido a vapor cuando baja la presión.

(b) Si se libera repentinamente la presión, será preciso vencer las fuerzas de atracción entre un gran número de moléculas de CO_2, y esto requiere energía. Dicha energía proviene del entorno y de las moléculas de CO_2 mismas. Esto hace que baje la temperatura tanto del entomo como del CO_2. (Éstos son los otros factores que hay que considerar.) En el diagrama de fases del CO_2, una disminución tanto de temperatura como de presión puede llevar a una región en la que sólo exista CO_2 sólido.

15.13 Se predice que se encontrará una concentración baja de oro en el plomo y que se encontrará una concentración baja de plomo en el oro. Esto ocurrirá por el movimiento de los átomos metálicos con el tiempo, como predice la TCM.

15.14 Un átomo de Po pertenece a su celda unitaria. Dos átomos de Li pertenecen a su celda unitaria. Cuatro átomos de Ca pertenecen a su celda unitaria. (Vea la página siguiente.)

15.15 Cada ion Cs^+ en el centro del cubo tiene ocho iones Cl^- como vecinos. Un octavo de cada ion Cl^- pertenece a ese ion Cs^+. Por tanto, la fórmula de esta sal debe ser una proporción 1:1 de iones Cs^+ a iones Cl^-, o CsCl.

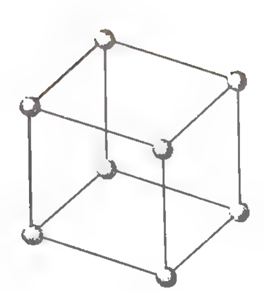
15.16 Enfriar un líquido a una temperatura mayor que su punto de congelación hace que la temperatura baje. Cuando el líquido comienza a solidificarse, se libera energía porque átomos, moléculas o iones se juntan para formar la red cristalina sólida. Esto hace que la temperatura se mantenga constante hasta que todas las moléculas del líquido se hayan ubicado en la red. Un enfriamiento subsecuente hace que baje la temperatura. La forma de la curva es común a todas las sustancias que pueden existir como líquidos.

15.17 La fuerza creciente de los enlaces metálicos se relaciona con un número creciente de electrones de valencia. En los metales de transición, la presencia de electrones de orbital *d* hace que los enlaces metálicos sean más fuertes. Sin embargo, más allá de un juego de orbitales *d* a medio llenar, los electrones adicionales tienen el efecto de reducir la fuerza de los enlaces metálicos. Vea la figura 15.21.

15.18 El diamante es más denso que el grafito, por lo que se requiere una presión elevada para convertir los átomos de carbono a la forma más densa. Ésta es una aplicación del principio de Le Chatelier. Una temperatura alta permitiría a los átomos moverse más rápidamente unos respecto a otros, y tendrían más oportunidades de reacomodarse.

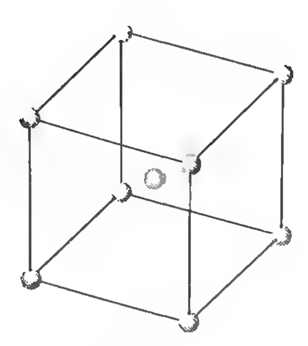
15.19 El estudiante dibujará estas estructuras.

Cúbica simple



= 1 átomo
Cada uno de los 8 átomos aporta 1/8 a la celda unitaria

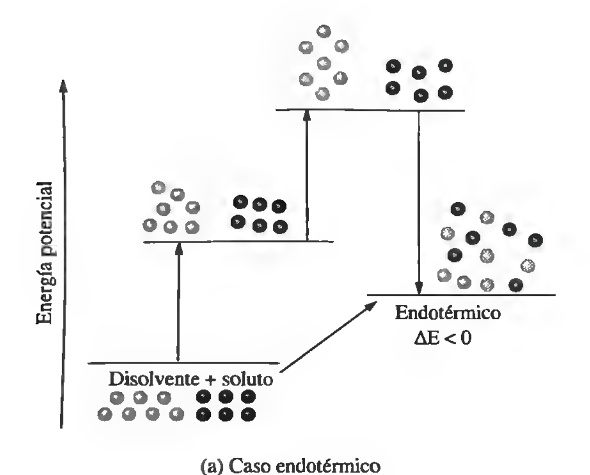
Cúbica centrada en el cuerpo



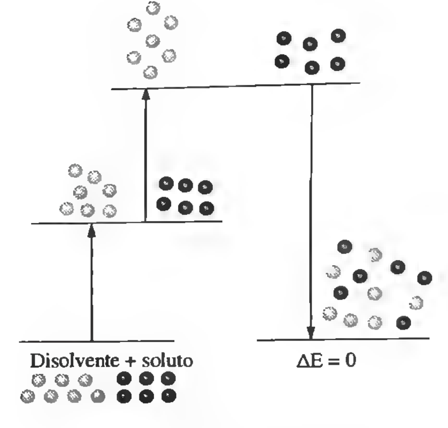
= 2 átomos
8/8 de átomos de esquina + átomo en el centro

Cúbica centrada en las caras

= 4 átomos
8/8 de átomos de esquina + 6/2 de cada átomo de las caras que constituye 1/2 átomo



(a) Caso endotérmico



(b) Caso sin cambio neto de energía

Capítulo 16

16.1 Los hidrocarburos, incluidos los de masa molar alta como las ceras, no tienden a asociarse con moléculas de agua. De hecho, las moléculas de agua prefieren asociarse unas con otras mucho más que con la superficie de una cera hidrocarbonada. Esto hace que las moléculas de agua actúen como si la superficie hidrocarbonada las repeliera.

16.2 Los otros dos serían aquellos en los que el cambio de energía neto es positivo, y cero. Se muestran en la parte superior de la página.

16.3 El metanol es más soluble en agua que el octanol, pero éste es más soluble en gasolina. La molécula de octanol es más parecida a un hidrocarburo, y esto explica su solubilidad en gasolina. La molécula de metanol se parece más al agua y esto explica su mayor solubilidad en agua.

16.4 El hierro no es soluble en agua ni en benceno a causa de los fuertes enlaces metálicos que existen entre los átomos de una muestra de hierro. Sólo hay fuerzas de atracción débiles entre los átomos de hierro y las moléculas de agua y entre los átomos de hierro y las moléculas de benceno; por tanto, el hierro se mantiene separado de ambos líquidos.

16.5 El disolvente caliente hará que se disuelva más del soluto, porque el principio de Le Chatelier dice que a mayor temperatura un equilibrio se desplaza en la dirección endotérmica. La disolución de CsCl es endotérmica, así que se disuelve más.

16.6 $S = [Ag^+] = [Cl^-] \qquad S^2 = K_{sp} = 1.8 \times 10^{-10}$

$S = 1.3 \times 10^{-5}$ mol/L

$$S = (1.3 \times 10^{-5}\ \text{mol/L})\left(\frac{143.32\text{g}}{\text{mol}}\right) = 1.9 \times 10^{-3}\ \text{g/L}$$

16.7

	HgI_2 $\rightleftharpoons$	Hg^{2+}	+	$2\ I^-$
Inicialmente		0		0
Cambio por la disolución		$+S$		$+2S$
En equilibrio		S		$2S$

$$K_{ps} = [Hg^{2+}][I^-]^2 = (S)(2S)^2$$

$$S = \sqrt[3]{\frac{K_{ps}}{4}} = \sqrt[3]{\frac{4.0 \times 10^{-29}}{4}} = 2.2 \times 10^{-10}\ \text{mol/L}$$

$$S = (2.2 \times 10^{-10}\ \text{mol/L})\left(\frac{454.39\ \text{g}}{\text{mol}}\right) = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{g/L}$$

16.8 HgI_2, con una K_{ps} de 4.0×10^{-29}

16.9 No habrá cambio en el equilibrio si se adiciona más AgCl porque la solución ya está saturada de iones Ag^+ y Cl^-.

16.10 8.7×10^{-9} g de Hg/kg $= \dfrac{8.7 \times 10^{-9}\ \text{g de Hg}}{1\ \text{kg de muestra}} \times$

$$\left(\frac{1\ \text{kg de muestra}}{10^3\ \text{g de muestra}}\right) \times \left(\frac{10^9\ \text{g de muestra}}{1000\ \text{millones de muestra}}\right) =$$

$$\frac{8.7 \times 10^{-3}\ \text{g de Hg}}{1000\ \text{millones de muestra}} = 8.7 \times 10^{-3}\ \text{ppb}$$

$$\frac{8.7 \times 10^{-9}\ \text{g}}{1\ \text{kg de muestra}} \times \left(\frac{1\ \text{kg de muestra}}{10^3\ \text{g de muestra}}\right)$$

$$\left(\frac{10^{12}\ \text{g de muestra}}{12\ \text{billón de g de muestra}}\right) = 8.7\ \text{ppb}$$

16.11 0.025 ppm de Pb implica que por cada litro (1 kg) de agua hay 0.025 mg, o 25 mg, de Pb. Con este factor,

$$\text{Volumen de agua} = 100.0\ \mu\text{g de Pb}\left(\frac{1\ \text{L}}{25\ \mu\text{g de Pb}}\right) = 4.0\ \text{L}$$

16.12 $\text{Berilio} = 3\ \text{L}\left(\dfrac{0.004\ \text{mg de Be}}{1\ \text{L}}\right) = 0.012\ \text{g de Be}$

16.13 Con base en los valores MCL más bajos,
Metales: Be y Pb
No metales: ion nitrito
Compuestos orgánicos volátiles: hexaclorobenceno y cloruro de vinilo. Herbicidas, plaguicidas y PCB: dibromuro de etileno, endrín y lindano

16.14 La masa de este contaminante en 1 L de agua está dada por

$$\left(\frac{2.5\ \text{g de}\ C_2H_6O}{10^6\ \text{g de agua}}\right)\left(\frac{1000\ \text{g de}\ H_2O}{1\ \text{L}}\right) = 0.0025\ \text{g de}\ C_2H_6O$$

La concentración de C_2H_6O en mol/L está dada por

$$\left(\frac{0.0025\ \text{g de}\ C_2H_6O}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de}\ C_2H_6O}{46.06\ \text{g de}\ C_2H_6O}\right) = 5.4 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$$

La ecuación balanceada para la oxidación de C_2H_6O es

$$C_2H_6O(ac) + 3\ O_2(g) \longrightarrow 2\ CO_2(g) + 3\ H_2O(\ell)$$

Con este factor estequiométrico, la concentración de O_2 necesaria para oxidar esta concentración de C_2H_6O está dada por

$$\left(\frac{5.4 \times 10^{-5}\ \text{mol de}\ C_2H_6O}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{3\ \text{mol de}\ O_2}{1\ \text{mol de}\ C_2H_6O}\right) = 1.6 \times 10^{-4}\ \text{mol de}\ O_2\text{/L}$$

Por último, la masa de O_2/L (la DBO) está dada por

$$\left(\frac{1.6 \times 10^{-4}\ \text{mol de}\ O_2}{1\ \text{L}}\right)\left(\frac{32.0\ \text{g de}\ O_2}{1\ \text{mol de}\ O_2}\right) = 5.2 \times 10^{-3}\ \text{g de}\ O_2\text{/L}$$

El oxígeno disuelto es aproximadamente 8-10 mg/L, así que esta DBO no agotará todo el O_2.

16.15 El agua a más baja temperatura con la misma cantidad de compuestos orgánicos disueltos sería mejor porque habría más oxígeno en el agua (por su mayor solubilidad) a la temperatura más baja.

16.16 La molaridad se basa en el volumen de la solución, que varía con la temperatura. La molalidad se basa en los moles de soluto por kg de disolvente. Esta relación no puede cambiar con la temperatura.

16.17 $\Delta T_b = (2.53\ °C \cdot \text{kg/mol})(0.10\ \text{mol/kg}) = 0.25\ °C$
El punto de ebullición de la solución es $80.10 + 0.25 = 80.35\ °C$

16.18 Primero, calcule la molalidad que debe tener la solución que congelaría a $-40\ °C$.

$$\Delta T_f = -40\ °C = (-1.86\ °C \cdot \text{kg/mol}) \times m$$

$$m = \frac{-40\ °C}{-1.86\ °C \cdot \text{kg/mol}} = 21.5\ \text{mol/kg}$$

Para proteger 4 kg de agua contra la congelación a esta temperatura, necesitaríamos 4×21.5 mol de etilenglicol, u 86 moles.

$$\text{Volumen de etilenglicol} = 86\ \text{mol}\left(\frac{62.1\ \text{g}}{\text{mol}}\right)\left(\frac{1\ \text{mL}}{1.113\ \text{g}}\right)\left(\frac{1\ \text{L}}{1000\ \text{mL}}\right) = 4.8\ \text{L}$$

16.19 Con base en el peso, NaCl es más eficaz.

16.20 La solución 0.02 m de jabón ordinario contiene más partículas porque un jabón es una sal de un ácido graso mientras que la sacarosa es un no electrólito.

Capítulo 17

17.1 Hay más moléculas de agua disponibles por molécula de NH_3 en una solución muy diluida de NH_3.

17.2 (a) $H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$ (b) $H_3O^+(ac) + Br^-(ac)$ (c) $CH_3NH_3^+(ac) + OH^-(ac)$ (d) $(CH_3)_2NH_2^+(ac) + OH^-(ac)$

17.3 (a) Ácido de Brønsted (b) Base de Brønsted (c) Ácido de Brønsted (d) Base de Brønsted (e) Ácido de Brønsted (f) Ácido de Brønsted (g) Base de Brønsted
Sólo HBr es un ácido fuerte.

17.4

Ácido	Base conjugada	Base	Ácido conjugado
$H_2PO_4^-$	*HPO_4^{2-}*	*OH^-*	H_2O
HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}	NH_2^-	*NH_3*
HSO_4^-	*SO_4^{2-}*	ClO_4^-	*$HClO_4$*
HF	*F^-*	*Br^-*	HBr

17.5

```
  H   :O.
H:C:C
  H   .O.
         H
```

Ácido acético

```
  H   :O.
H:C:C      H+
  H   .O.
         H
```

El ácido acético actúa como base frente a un ácido muy fuerte como el sulfúrico. Los pares de electrones no enlazantes del grupo C=O pueden aceptar un protón de un ácido muy fuerte como el ácido sulfúrico puro.

17.6 (a) Paso 1 $HOOC—COOH(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HOOC—COO^-(ac)$

Paso 2 $HOOC—COO^-—(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + {}^-OOC—COO^-(ac)$

(b) Paso 1 $H_3PO_4(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + H_2PO_4^-(ac)$

Paso 2 $H_2PO_4^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$

Paso 3 $HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)$

17.7 Al tener carga negativa, el ion HSO_4^- tiene menor tendencia a perder un protón con carga positiva a causa de las atracciones electrostáticas de cargas opuestas.

17.8 (a) Paso 1 $PO_4^{3-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons OH^-(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$

Paso 2 $HPO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_2PO_4^-(ac)$

Paso 3 $H_2PO_4^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_3PO_4(ac)$

(b) Paso 1 $CO_3^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons OH^-(ac) + HCO_3^-(ac)$

Paso 2 $HCO_3^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons OH^-(ac) + H_2CO_3(ac)$

17.9 La etilendiamina tiene la estructura condensada $H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$. Una molécula de esta base puede reaccionar con dos protones porque la etilendiamina tiene dos grupos æNH_2 básicos, y dado que una molécula de HCl proporciona un protón, la reacción completa sería 2 mol de HCl por cada mol de etilendiamina. La reacción es

$$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2(ac) + 2\ HCl(ac) \rightleftharpoons {}^+H_3N—CH_2—CH_2—NH_3^+(ac) + 2\ Cl^-(ac)$$

17.10 El aumento en los valores de K_w al subir la temperatura indica que el equilibrio se desplaza hacia la derecha. Esto indica que la reacción es endotérmica.

17.11 Los valores de pH de soluciones 0.1 M de estos dos ácidos fuertes deben ser prácticamente iguales porque ambos se ionizan 100% y producen valores de $[H_3O^+]$ similares.

17.12 $HA_1(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A_1^-(ac) \quad K_a = 10^{-4}$
$HA_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + A_2^-(ac) \quad K_a = 10^{-7}$
HA_2 es el ácido más débil. La reacción con HA_2 favorece más a los reactivos; su K_a es menor. La reacción con HA_1 favorece más a los productos; su K_a es mayor.

17.13 $H_2SO_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HSO_3^-(ac)$

$$K_a = \frac{[H_3O^-][HSO_3^-]}{[H_2SO_3]}$$

$HF(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]}$$

$HCN(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CN^-(ac)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$HSO_3^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(\ell) + SO_3^{2-}(ac)$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][SO_3^{2-}]}{[HSO_3^-]}$$

$NO_2^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HNO_2(ac) + OH^-(ac)$

$$K_b = \frac{[HNO_2][OH^-]}{[NO_2^-]}$$

$HS^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2S(ac) + OH^-(ac)$

$$K_b = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]}$$

$CN^-(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HCN(ac) + OH^-(ac)$

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]}$$

$PO_4^{3-}(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons HPO_4^{2-}(ac) + OH^-(ac)$

$$K_b = \frac{[HPO_4^{2-}][OH^-]}{[PO_4^{3-}]}$$

17.14 B_1 es la base más fuerte porque su valor de K_b indica que su reacción como base favorece más a los productos. La solución 0.1 M de B_1 debe tener el valor de pH más alto.

17.15 Abajo se muestra una tabla pequeña para esta reacción.

(Para la pregunta 17.15)	$Ni(H_2O)_6^{2+}(ac)$ + $H_2O(\ell)$ $\rightleftharpoons$	$Ni(H_2O)_5(OH)^+(ac)$ +	$H_3O^+(ac)$
Concentración inicial	0.15 M	0	10^{-7} M
Cambio de concentración al reaccionar	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio	$0.15 - x$	x	x

Sustituyendo estos valores en la expresión de la constante de equilibrio, y simplificando $0.15-x$ a 0.15 porque el valor de K_a es muy pequeño,

$$K_a = \frac{[Ni(H_2O)_5(OH)^+][H_3O^+]}{[Ni(H_2O)_6^{2+}]} = \frac{(x)(x)}{(0.15\text{-}x} \sim \frac{x^2}{0.15} = 2.5 \times 10^{-11}$$

Despejando x, que es $[H_3O^+]$,

$$x = \sqrt{(0.15)(2.5 \times 10^{-11})} = 1.9 \times 10^{-6}$$

Entonces, el pH de esta solución es $-\log(1.9 \times 10^{-6}) = 5.72$

17.16 He aquí una tabla para esta reacción:

(Para la pregunta 17.16)	$NH_3(ac)$ + $H_2O(\ell)$ $\rightleftarrows$	$NH_4^+(ac)$ +	$OH^-(ac)$
Concentración inicial	6.6 M	0 M	10^{-7} M
Cambio de concentración al reaccionar	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio	$6.6 - x$	x	x

Utilizando estos valores en la expresión de la constante de equilibrio y suponiendo que $6.6 - x$ es aproximadamente igual a 6.6,

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{x^2}{6.6} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = \sqrt{(6.6)(1.8 \times 10^{-5})} = 0.011$$

Puesto que $x = [OH^-]$, podemos calcular el pH de la solución a partir del $pOH = -\log(OH^-)$ y luego $pH = 14 - pOH$. $pOH = -\log(0.011) = -1.96$ $pH = 14.00 - 1.96 = 12.04$

17.17 HS^- es la base más fuerte por un factor de 5.6×10^3.

17.18 $K_{b(\text{ion fenolado})} = \frac{K_w}{K_{a(\text{fenol})}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.3 \times 10^{-10}} = 7.7 \times 10^{-5}$

La base de la tabla 17.3 que tiene el K_b más cercano a este valor es el ion pentaacuahidroxohierro(II), con 3.1×10^{-5}.

17.19 En la reacción en que interviene el ion H^-, este ion es la base más fuerte y H_2O es el ácido más fuerte.
En la reacción en que interviene el ion O^{2-}, este ion es la base más fuerte y H_2O es el ácido más fuerte.
En la reacción en que interviene el ion CO_3^{2-}, el ion OH^- es la base más fuerte y HCO_3^- es el ácido más fuerte.
En la reacción en que interviene NH_3, el ion OH^- es la base más fuerte y el ion NH_4^+ es el ácido más fuerte.
Si ambos reactivos son fuertes como ácidos y bases, la reacción favorecerá a los productos. Si ambos productos son fuertes como ácidos y bases, la reacción favorecerá a los reactivos.

17.20

	ácido	+	base	$\rightleftarrows$	ácido	+	base
(a)	H_2O	+	S^{2-}	$\rightleftarrows$	HS^-	+	OH^-
(b)	HPO_4^{2-}	+	OH^-	$\rightleftarrows$	H_2O	+	PO_4^{3-}
(c)	HSO_4^-	+	CO_3^{2-}	$\rightleftarrows$	HCO_3^-	+	SO_4^{2-}
(d)	$H_2PO_4^-$	+	HCO_3^-	$\rightleftarrows$	H_2CO_3	+	HPO_4^-

17.21 El pH debe ser > 7 por la hidrólisis.

17.22 Los tres se comportan como sigue:

Amina · HCl + $H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + Cl^-$ + amina

17.23 Acetato de amonio. El pH de una solución de esta sal es 7.

17.24 (a) ácida (b) neutral (c) básica (d) ácida (e) ácida (f) básica

17.25 (a) soluble (b) soluble (c) insoluble (d) soluble (e) soluble

17.26 Ninguna de las soluciones mencionadas puede actuar como amortiguadora porque en el primer caso el ácido es fuerte y su sal no puede tener reacciones ácido-base. En el segundo caso la sal no contiene la base conjugada del ácido débil.

17.27 Utilizando la ecuación $pH = pK_a + \log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}$

un pH de 7.40 para la sangre,

$$7.40 = 7.21 + \log\frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} \qquad \frac{[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 10^{0.19} = 1.55$$

17.28 Puesto que el CO_2 reacciona para formar un ácido, H_2CO_3, se usará el ion fosfato que es la base más fuerte, HPO_4^{2-}, para contrarrestar su presencia.

17.29 Usando $pH = pK_a + \log\frac{[A^-]}{[HA]}$

(a) $pH = 6.3 + \log(0.25/0.10) = 6.3 + 0.40 = 6.7$
(b) $pH = 7.21 + 0.40 = 7.61$ (c) $pH = 9.25 + 0.40 = 9.65$

17.30 El ácido presente en el amortiguador reaccionará con la base agregada.

La cantidad de base añadida es (6.2 g/56.01 g/mol) = 0.111 mol.

La cantidad de ácido presente es 0.25 mol. Aunque el H_3PO_4 tiene tres hidrógenos ácidos, el pH cambiará significativamente tan pronto como todo el H_3PO_4 se haya convertido en $H_2PO_4^-$. Sin embargo, no hay suficiente KOH para lograr este cambio.

17.31 Remitiéndonos a la tabla 17.3, parece ser que podríamos preparar un amortiguador adecuado usando el ion hexaacuohierro(III) y su base conjugada el ion pentaacuohidroxohierro(III).

17.32 Un amortiguador debe poder contrarrestar la adición tanto de ácido como de base. Una solución de ácido acético sólo puede reaccionar con la base que se adiciona. Sin embargo, después de añadirse cierta cantidad de base, la solución resultante será amortiguadora.

17.33 En el caso del NO_2, el nitrógeno de una de las moléculas de NO_2 se oxida de +4 a +5 (HNO_3) y el de la otra molécula se reduce de +4 a +3 (HNO_2). El átomo de S del SO_2 no cambia de estado de oxidación al reaccionar con agua para formar H_2SO_4.

17.34 Las bases fuertes dañarán los tejidos.

17.35 El ion carbonato es una base demasiado fuerte. El carbonato de calcio, al ser relativamente insoluble en agua, requiere un ácido fuerte para reaccionar con suficiente rapidez como para producir el CO_2 necesario. Los ácidos fuertes tendrían un efecto adverso sobre los otros ingredientes (como la masa) del pan.

17.36 Prepare una tabla para la reacción de hidrólisis.

	CO_3^{2-} + H_2O	HCO_3^- +	OH^-
Concentración inicial	5.2 M	0	10^{-7}
Cambio de concentración por la reacción	$-x$	$+x$	$+x$
Concentración de equilibrio	$5.2 - x$	x	x

Utilizando la expresión de K_b y sustituyendo valores de la tabla,

$$K_b = \frac{K_w}{K_a(HCO_3^-)} = \frac{[HCO_3^-][OH^-]}{[CO_3^{2-}]} = \frac{x^2}{5.2 - x}$$

$$\approx \frac{x^2}{5.2} = 2.1 \times 10^{-4}$$

$$x = [OH^-] = \sqrt{(5.2)(2.1 \times 10^{-4})} = 3.3 \times 10^{-2}$$

$$pOH = -\log(3.3 \times 10^{-2}) = 1.48 \qquad pH = 14.00 - 1.48 = 12.52$$

17.37 Una forma en que los detergentes ayudan a eliminar aceites animales y vegetales es rompiendo primero algunos de sus enlaces éster por hidrólisis catalizada por base. Los aceites de petróleo no contienen tales enlaces, así que las moléculas de detergente sólo pueden facilitar su eliminación disolviendo sus extremos hidrofóbicos en las partículas de aceite.

17.38 (a) Base de Lewis
(b) Ácido de Lewis
(c) Ácido y base de Lewis
(d) Ácido de Lewis
(e) Ácido de Lewis
(f) Base de Lewis

Capítulo 18

18.1 Ésta es una aplicación de la ley de conservación de la materia. Si el número de electrones ganados fue diferente del número de electrones perdidos, algunos electrones tendrán que haberse formado o destruido.

18.2 La eliminación del puente salino interrumpe el flujo de electricidad de la batería.

18.3 El número de Avogadro de electrones es 96,500 coulombs de carga, así que es 96,500 veces un coulomb de carga.

18.4 El ánodo de cinc se puede pesar antes de usar la batería. Después de cierto tiempo, el ánodo se seca y vuelve a pesar. Una pérdida de peso se interpreta como pérdida de átomos de Zn de la superficie por oxidación.

18.5 No, porque los iones Hg^{2+} pueden oxidar el Al metálico a iones Al^{3+}. La reacción neta de la celda es 2 Al(s) + 3 Hg^{2+}(ac) $\rightarrow$ 2 Al^{3+}(ac) + 3 Hg(ℓ) $E_{neto} = +2.51$ V

18.6 Para esta tabla:
(a) El ion V^{2+} es el agente oxidante más débil.
(b) Cl_2 es el agente oxidante más fuerte.
(c) V es el agente reductor más fuerte.
(d) Cl^- es el agente reductor más débil.
(e) No, E_{neto} para esa reacción sería < 0.
(f) No, E_{neto} para esa reacción sería < 0.
(g) El Pb puede reducir a I_2 y Cl_2.

18.7 En la tabla 18.1, Sb estaría arriba de H_2 y Pb estaría debajo de H_2. Para Sb, el potencial de reducción estaría entre 0.00 y +0.337 V, y para Pb el valor estaría entre 0.00 y −0.14 V.

18.8 $E°$ para esta reacción es −0.763 + 0.0 V, = −0.763 V. Con $E° < 0$ esta reacción no favorece a los productos tal como está escrita. La reacción inversa favorece a los productos y E^0 es +0.763 V. El valor de $\Delta G°$ está dado por $\Delta G° = -nFE° = -(2 \text{ mol e}^-) \times$

$$\left(\frac{9.65 \times 10^4 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-}\right) \times \left(\frac{1 \text{ J}}{1\text{V} \times 1\text{C}}\right) \times (0.763 \text{ V}) = -1.47 \times 10^5 \text{ J} = 147 \text{ kJ}$$

18.9 Durante la carga, las reacciones en cada electrodo se invierten. En el electrodo que normalmente es el ánodo, la reacción de carga es

$Cd(OH)_2(s) + 2\,e^- \longrightarrow Cd(s) + 2\,OH^-(ac)$ ésta es una reducción, así que este electrodo ahora es un cátodo

En el electrodo que normalmente es el cátodo la reacción de carga es

$Ni(OH)_2 + OH^-(ac) \longrightarrow NiO(OH)(s) + H_2O(\ell) + e^-$ ésta es una oxidación, así que este electrodo ahora es un ánodo.

18.10 Quite los cátodos de plomo y tanto ácido sulfúrico como pueda de la batería descargada. Consiga un poco de acero y construya una batería en la que fluye Cl_2 gaseoso por un trozo de acero. Las dos medias reacciones serán

$Cl_2(g) + 2\,e^- \rightarrow 2\,Cl^-(ac)$ + 1.36 V

$Pb(s) + SO_4^{2-}(ac) \rightarrow PbSO_4(s) + 2e^-$ + 0.356 V

$E_{neto} = 1.36 + 0.356 = 1.71$ V

18.11 Se produjo potasio metálico en el cátodo:

Reacción de oxidación: $2\,F^-$ (fundido) $\rightarrow F_2(g) + 2\,e^-$

Reacción de reducción: $2(K^+$ (fundido) $+ e^- \rightarrow K(s))$

Reacción neta de la celda:

$2\,K^+$(fundido) + $2\,F^-$(fundido) $\rightarrow 2\,K(\ell) + F_2(g)$

18.12 (c) Para producir 2 mol de Cu a partir de Cu^{2+} se requieren 4 faradays de electricidad. Se requieren 2 F para la parte (b), y 3 F para la parte (a).

18.13 Primero, calcule cuántos coulombs de electricidad se requieren para fabricar esta cantidad de aluminio.

$$\text{Carga} = (2000.\ \text{t de Al}) \left(\frac{2000 \text{ lb de Al}}{1 \text{ t de Al}}\right)\left(\frac{454.3 \text{ g de Al}}{\text{lb de Al}}\right)$$

$$\left(\frac{1 \text{ mol de Al}}{26.9815 \text{ g de Al}}\right)\left(\frac{3 \text{ mol e}^-}{1 \text{ mol de Al}}\right)\left(\frac{96500 \text{ C}}{1 \text{ mol e}^-}\right) = 1.950 \times 10^{13} \text{ C}$$

Luego, utilizando carga × voltaje, calcular cuántos joules se requieren; después convertir a kilowatts-hora.

$$\text{Energía} = (1.950 \times 10^{13}\ \text{C})(4.0\ \text{V})\left(\frac{1\ \text{J}}{1\ \text{C} \times 1\ \text{V}}\right)\left(\frac{1\ \text{kWh}}{3.60 \times 10^{6}\ \text{J}}\right) = 2.2 \times 10^{7}\ \text{kWh}$$

18.14 Para calcular cuánta energía hay almacenada en una batería, necesitamos el voltaje y el número de coulombs de carga que la batería puede proporcionar. El voltaje generalmente se indica en la etiqueta de la batería. Para determinar el número de coulombs disponibles, hay que desarmar la batería y determinar las masas de las sustancias del cátodo y el ánodo.

18.15 $$\text{Masa de Au} = (0.50\ \text{A})(20.\ \text{min})\left(\frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}}\right)\left(\frac{1\ \text{C}}{1\ \text{A}\cdot\text{s}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol e}^-}{96500\ \text{C}}\right)\left(\frac{1\ \text{mol de Au}}{3\ \text{mol e}^-}\right)\left(\frac{197\ \text{g de Au}}{1\ \text{mol de Au}}\right) = 0.41\ \text{g de Au}$$

18.16 No. No todos los metales.
Tres metales que se corroen tan fácilmente como el Fe y el Al son Zn, Mg y Cd.
Tres metales que no se corroen tan fácilmente como el Fe y el Al son Cu, Ag y Au. Estos tres metales se emplean en la producción de monedas y alhajas.
Los metales se dividen en estos grupos amplios por su relativa facilidad de oxidación en comparación con la oxidación de H_2. En la tabla 18.3 se puede ver esta división claramente.

18.17 (b) > (a) > (d) > (c)
Arena en un litoral, (b) contendría tanto humedad como sales, que ayudarían a la corrosión. Arcilla húmeda, (a), contendría agua, pero menos sales disueltas. Si un objeto de hierro se incrustara en la arcilla, su naturaleza impermeable podría impedir que el oxígeno llegara al hierro, y la velocidad de corrosión disminuiría. Arena de desierto en Arizona, (d), sería muy seca, y en este entorno de baja humedad la corrosión sería lenta. En la Luna (c) no habría humedad ni oxígeno. La velocidad de corrosión sería bajísima.

Capítulo 19

19.1 $^{235}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{231}_{90}\text{Th}$; $^{231}_{90}\text{Th} \rightarrow {}^{\ 0}_{-1}\text{e} + {}^{231}_{91}\text{Pa}$;
$^{231}_{91}\text{Pa} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{227}_{89}\text{Ac}$; $^{227}_{89}\text{Ac} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{223}_{87}\text{Fr}$;
$^{223}_{87}\text{Fr} \rightarrow {}^{\ 0}_{-1}\text{e} + {}^{223}_{88}\text{Ra}$

19.2 (a) $^{13}_{7}\text{N} \rightarrow {}^{13}_{6}\text{C} + {}^{0}_{+1}\text{e}$; (d) $^{11}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{11}_{5}\text{B} + {}^{0}_{+1}\text{e}$
(b) $^{41}_{20}\text{Ca} + {}^{\ 0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{41}_{19}\text{K}$; (e) $^{43}_{21}\text{Sc} \rightarrow {}^{43}_{20}\text{Ca} + {}^{0}_{+1}\text{e}$
(c) $^{90}_{38}\text{Sr} \rightarrow {}^{90}_{39}\text{Y} + {}^{\ 0}_{-1}\text{e}$;

19.3 Emisión de positrones: $^{26}_{13}\text{Al} \rightarrow {}^{0}_{+1}\text{e} + {}^{26}_{12}\text{Mg}$
Captura de electrones: $^{26}_{13}\text{Al} + {}^{\ 0}_{-1}\text{e} \rightarrow {}^{26}_{12}\text{Mg}$

19.4 (a) $^{32}_{14}\text{Si} \rightarrow {}^{\ 0}_{-1}\text{e} + {}^{32}_{15}\text{P}$; (c) $^{239}_{94}\text{Pu} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{235}_{92}\text{U}$
(b) $^{43}_{22}\text{Ti} \rightarrow {}^{0}_{+1}\text{e} + {}^{43}_{21}\text{Sc}$;

19.5 Defecto de masa $= \Delta m = -0.03438$ g/mol
$\Delta E = (-3.438 \times 10^{-5}\ \text{kg/mol})(2.998 \times 10^{8}\ \text{m/s})^2$
$= -3.090 \times 10^{12}\ \text{J/mol} = -3.090 \times 10^{9}\ \text{kJ/mol}$
E_b por nucleón $= 5.150 \times 10^{8}$ kJ/nucleón
E_b para ^{6}Li es menor que para ^{4}He; por tanto, el helio 4 es más estable que el litio 6.

19.6 En la gráfica se observa que la energía de unión por nucleón aumenta más marcadamente para la fusión de elementos más ligeros que para elementos más pesados que se fisionan. Por tanto, la fusión es más exotérmica por gramo que la fisión.

19.7 $(1/2)^{10} = 9.8 \times 10^{-4}$; esto equivale a que quede 0.098% del radioisótopo.

19.8 Todo el plomo provino de la desintegración de ^{238}U; por tanto, cuando se fechó la roca $N = 100$ y $N_0 = 209$. Se puede determinar la constante de desintegración k:

$$k = \frac{0.693}{4.51 \times 10^{9}\ y} = 1.54 \times 10^{-10}\ a^{-1}.$$

La edad de la roca (t) se puede calcular con la ecuación 19.3:

$$\ln \frac{100}{209} = -(1.54 \times 10^{-10}\ \text{a}^{-1}) \times t;\ t = 4.80 \times 10^{9}\ a$$

19.9 El etileno se obtiene del petróleo, que se formó hace milenios. La vida media del ^{14}C es de 5730 a, así que gran parte del ^{14}C del etileno se habrá desintegrado y quedará mucho menos ^{14}C que en el alcohol producido por fermentación.

19.10 (a) $^{13}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}\text{n} \rightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{10}_{4}\text{Be}$;
(b) $^{14}_{7}\text{N} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{17}_{9}\text{F}$;
(c) $^{253}_{99}\text{Es} + {}^{4}_{2}\text{He} \rightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{256}_{101}\text{Md}$

19.11 $^{208}_{82}\text{Pb} + {}^{62}_{28}\text{Ni} \rightarrow {}^{1}_{0}\text{n} + {}^{269}_{110}$

19.12 Quemar una tonelada métrica de hulla produce 2.8×10^{7} kJ de energía $\left(\frac{2.8 \times 10^{4}\ \text{kJ}}{1.0\ \text{kg}}\right) \times \left(\frac{10^{3}\ \text{kg}}{\text{tonelada métrica}}\right)$. La fisión 1.0 kg de ^{235}U produce $\frac{2.1 \times 10^{10}\ \text{kJ}}{0.235\ \text{kg U-235}} = 8.93 \times 10^{10}$ kJ.
Habría que quemar 3.2×10^{3} toneladas métricas de hulla para igualar la cantidad de energía de 1.0 kg de ^{235}U: 8.93×10^{10} kJ de uranio 235 $\times \frac{1\ \text{t métrica de hulla}}{2.8 \times 10^{7}\ \text{kJ}} =$ 3.2×10^{3} tons métricas.

19.13 $$k = \frac{0.693}{29.1\ y} = 2.38 \times 10^{-2}\ \text{a}^{-1}$$
ln (fracción) $= (-2.38 \times 10^{-2}\ a^{-1}) \times$ (11 años, en 1997) $= -0.262$; fracción $= e^{-0.262} = 0.770 = 77.0\%$

19.14 $$k = \frac{0.693}{30.2\ y} = 2.29 \times 10^{-2}\ a^{-1}$$
(a) Baja de actividad del 60%, queda el 40% de la actividad: $\ln(0.40) = -0.916 = -(2.29 \times 10^{-2}\ \text{a}^{-1}) \times t$;

$$t = \frac{-0.916}{2.29 \times 10^{-2}\ a^{-1}} = 40\ a$$

(b) Baja de actividad del 90%, queda el 10%
$\ln(0.10) = -2.30 = -(2.29 \times 10^{-2}\ a^{-1}) \times t$;

$$t = \frac{-2.30}{2.29 \times 10^{-2}\ a^{-1}} = 100\ a$$

19.15 $k = \frac{0.693}{3.82\ d} = 0.181\ d^{-1}$

(a) La caída de 8 pCi a 4 pCi representa una vida media, 3.82 días.

(b) $\ln\frac{1.5}{8} = -1.67 = -(0.181\ d^{-1}) \times t$;

$$t = \frac{-1.67}{-0.181\ d^{-1}} = 9.25\ d$$

19.16 $k = \frac{0.693}{78.2\ h} = 8.86 \times 10^{-3}\ h^{-1}$

$\ln(0.10) = -2.30 = -(8.86 \times 10^{-3}\ h^{-1}) \times t$; $t = 260\ h$

19.17 Hierro-59: $k = \frac{0.693}{44.5\ d} = 1.557 \times 10^{-2}\ d^{-1}$;

Cromo-51: $k = \frac{0.693}{27.7\ d} = 0.0250\ d^{-1}$

fracciones restantes:

^{59}Fe: $\ln(\text{fracción}) = -(1.557 \times 10^{-2}\ d^{-1}) \times 90\ d$; fracción $= e^{-1.40} = 0.246$; $80\ mg \times 0.246 = 19.7$ mg que quedan

^{51}Cr: $\ln(\text{fracción}) = -(0.0250\ d^{-1}) \times 90\ d$; quedan 10.5 mg

Como alternativa, considere el hecho de que 90 días corresponden aproximadamente dos vidas medias de hierro 59. Por tanto, después de 90 días han desaparecido casi 3/4 (unos 60 mg); quedan unos 20 mg. En ese mismo lapso han pasado más de tres vidas medias del cromo 51, por lo que queda menos de 1/8 (menos de 12.5 mg).

APÉNDICE M

Respuestas a preguntas para repasar y meditar

Capítulo 1

6. (a) Física (b) Química (c) Química (d) Física, física
13. El metal existirá en el estado líquido. El punto de fusión del galio es muy cercano a la temperatura ambiente y más bajo que la temperatura corporal.
15. Las moléculas de agua que humedece la ropa absorberán energía del Sol y se moverán más rápidamente. Tarde o temprano adquirirán la velocidad suficiente como para separarse de las otras moléculas de agua y de la ropa y escapar hacia la fase gaseosa. Cambios físicos.
18. (a) Cuantitativa
    (b) Cualitativa
    (c) Cualitativa
20. (a) Compuesto blanco — cualitativa, física. 1.56 g — cuantitativa, física. Cambio del colorante de rojo a incoloro — cualitativa, química.
    (b) 0.6 g — cuantitativa, física; reacción con agua — cualitativa, química.
22. Agua a 6 65 °C
24. (a) Sólido—mezcla
    (b) Sólido—compuesto
    (c) Líquido — mezcla heterogénea
    (d) Sólido — elemento
26. (a) Un compuesto forma elementos (o compuestos).
    (b) Un compuesto forma elementos (o compuestos).
    (c) Un elemento forma un compuesto.
    (d) Un elemento o compuesto forma diferentes elementos o compuestos.

Capítulo 2

12. 6 km
14. 5.78 m
16. 11.2 m de largo; 3.66 m de ancho; 1.12×10^3 cm de largo; 366 cm de ancho
18. 4.10×10^3 cm^3, 4.10 L
20. 557 g
22. 0.911 g/mL
24. (d) Al, $d = 2.70$ g/cm^3
26. 80.1% plata, 19.9% cobre
28. 245 g
30. 95 electrones, 95 protonoes, 146 neutrones
32. número
34. masa. Un electrón tiene $\frac{1}{1800}$ de la masa de un protón o neutrón, así que la masa de los electrones es insignificante al calcular el número de masa.
36. El número de neutrones de un átomo.
38. (a) 56
    (b) 243
    (c) 184
40. (a) $^{15}_{7}N$ (b) $^{64}_{30}Zn$ (c) $^{129}_{54}Xe$
42. (a) 6 electrones, 6 protones, 7 neutrones
    (b) 24 electrones, 24 protones, 26 neutrones
    (c) 83 electrones, 83, protones, 122 neutrones

44.

Z	A	Número de neutrones	Elemento
60	144	84	Nd
12	24	12	Mg
64	158	94	Gd
17	37	20	Cl

46. $^{57}_{27}Co$ $^{58}_{27}Co$ $^{60}_{27}Co$
48. (0.7899)(23.985042 uma) + (0.1000)(24.98537 uma) + (0.1101)(25.98259 uma) = 24.31 uma
50. ^{63}Cu = 69.500%; ^{65}Cu = 30.500%
52. La masa atómica deberá ser cercana a 40 uma; 39.947 uma
53. 1 docena, 1 gruesa, 1 semana, 1 par
55. Si se usara el número de moléculas en lugar de alguna unidad para contar (mol), los números empleados en los cálculos serían muy grandes. Eso sería más un obstáculo que una ventaja al realizar cálculos.
57. (a) 1.19×10^3 g de Au
    (b) 10.7 g de U
    (c) 315 g de Ne
    (d) 8.86×10^{-2} g de Pu

59. (a) 0.696 mol de Na
 (b) 1.7×10^{-5} mol de Pt
 (c) 4.97×10^{-2} mol de P
 (d) 1.17×10^{-2} mol de As
 (e) 7.49×10^{-3} mol de Xe
61. 9.42×10^{-5} mol
63. 2.97 cm^3; 1.44 cm
65. 5.93×10^{21} átomos de Au
67. 7.951×10^{-23} g
69. Los periodos son filas de elementos que van de izquierda a derecha en la tabla. Un grupo es una columna vertical de elementos en la tabla.
71. El manganeso es un metal color gris acero, lustroso, duro y quebradizo. Se le usa en la fabricación de acero; para trituradores de roca, agujas y cruces de vías férreas; y como constituyente de varias aleaciones.

 El hierro es un metal color blanco plateado o gris, blando, dúctil, maleable y un tanto magnético. Se alea con carbono, manganeso, cromo y níquel para formar aceros. Ciertos isótopos se emplean como rastreadores en diversos estudios.

 El níquel es un metal blanco lustroso, duro y ferromagnético. Se le emplea para niquelado, fabricación de aceros inoxidables y aleaciones para aplicaciones en electrónica y el espacio.
73. Elementos de transición: titanio (Ti), hierro (Fe), níquel (Ni); halógenos: flúor (F), cloro (Cl); metal alcalino: sodio (Na).
75. Polonio (Po), número atómico 84. El nombre de este elemento proviene de la patria de Marie Curie, Polonia.
77. Potasio (K) metal; calcio (Ca) metal; escandio (Sc) metal; titanio (Ti) metal; vanadio (V) metal; cromo (Cr) metal; manganeso (Mn) metal; hierro (Fe) metal; cobalto (Co) metal; níquel (Ni) metal; cobre (Cu) metal; cinc (Zn) metal; galio (Ga) metal; germanio (Ge) metaloide; arsénico (As) metaloide; selenio (Se) no metal; bromo (Br) no metal; kriptón (Kr) no metal
79. Los periodos 2 y 3 tienen ocho elementos; los periodos 4 y 5 tienen 18 elementos; el periodo 6 tiene 32 elementos; y el periodo 7 está incompleto.
81. Hay una mayor abundancia de elementos con número atómico par.
84. 0.197 nm; 197 pm
86. 0.178 nm^3; 1.78×10^{-22} cm^3
88. (a) 272 mL, (b) el recipiente no contendrá este volumen.
90. Se requerirían 89 ton de NaF para 1 año.
92. (a) Ni, 8.91 g/cm^3
94. ^{39}K
96. (a) Ti, 22, 47.88 uma
 (b) Grupo 4B, cuarto periodo; Zr, Hf, Rf
 (c) Ligero, muy resistente a la corrosión, baja reactividad con líquidos corporales
 (d) El titanio es un metal color gris oscuro, lustroso, quebradizo si está frío, pero maleable si está caliente. Se le usa como aleación con cobre y hierro en bronce de titanio; como aditivo del acero para impartir resistencia mecánica; y como aditamento quirúrgico (fijación de fracturas).
98. Cuadro 1 = S, Cuadro 2 = N, Cuadro 3 = B, Cuadro 4 = I
100. 3.8×10^{-2} mol de C
102. \$2150 (\$$2.15 \times 10^3$)
104. 3.4 mol de Cu; 2.0×10^{24} átomos de Cu
105. (a) Imposible, el número de masa no puede ser menor que el número atómico, y el número atómico y el número de protones no pueden ser diferentes.
 (b) Posible
 (c) Imposible, el número de masa no puede ser menor que el número atómico.
 (d) Imposible, el número de masa es mayor que la suma de los protones y los neutrones.
 (e) Posible
 (f) Imposible, el número de masa es demasiado pequeño.
107. (a) 1 mol de hierro. (Los átomos de hierro tienen mayor masa que los de aluminio.)
 (b) Misma masa. (Ambos contienen el mismo número de átomos de plomo.)
 (c) 1 mol de cobre. (Un mol de cobre tiene muchos más átomos que un átomo de cobre.)
 (d) 1 mol de Cl_2 (Cl_2 tiene mayor masa que Cl.)
 (e) Misma masa (1 gramo = 1 gramo)
 (f) Misma masa. (Un mol de Mg tiene una masa de 24.3 g.)
 (g) 1 mol de Na. (Un mol de Na tiene una masa de 23 g.)
 (h) Misma masa. (Ambos son 1 mol de He.)
 (i) 1 mol de I_2. (Un mol de I_2 contiene muchas más moléculas que una molécula de I_2.)
 (j) 1 molécula de oxígeno. (O_2 tiene más masa que O.)
109. (a) a, b, f (e contiene un sólido y un líquido.)
 (b) h, i (e contiene un líquido y un sólido.)
 (c) c, d, g
 (d) a, d, f son elementos puros. (b, e, g, h, i son mezclas de elementos.)
 (e) c
 (f) a, c, d, f
 (g) b, e, g, h, i

Capítulo 3

10. (a) BrF_3 (b) XeF_2 (c) P_2F_4 (d) $C_{15}H_{32}$ (e) N_2H_4
12. Derivado del butano: $C_4H_{10}O$, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

```
    H   H   H   H
    |   |   |   |
H—C—C—C—C—O—H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```

 Derivado del pentano: $C_5H_{12}O$, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

```
    H   H   H   H   H
    |   |   |   |   |
H—C—C—C—C—C—O—H
    |   |   |   |   |
    H   H   H   H   H
```

14. La sacarosa tiene más átomos de oxígeno; la sacarosa tiene más átomos de todos tipos.
17. (a) Calcio, 1; carbono, 2; oxígeno, 4
 (b) Carbono, 8; hidrógeno, 8
 (c) Azufre, 1; nitrógeno, 2; oxígeno, 4; hidrógeno, 8
 (d) Platino, 1; nitrógeno, 2; cloro, 2; hidrógeno, 6
 (e) Hierro, 1; potasio, 4; carbono, 6; nitrógeno, 6
19. $CH_3(CH_2)_4CH_3$; $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)CH_3$;

```
                      CH3
                      |
CH3(CH2)4CH3; CH3CH2CH2CHCH3;
```

(b) $Mg(s) + Br_2(\ell) \longrightarrow MgBr_2(s)$ (bromuro de magnesio)
(c) $2\ Al(s) + 3\ F_2(g) \longrightarrow 2\ AlF_3(s)$ (fluoruro de aluminio)

36. (a) $MnCl_2(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow MnS(s) + 2\ NaCl(ac)$
(b) $HNO_3(ac) + CuSO_4(ac) \longrightarrow$ No hay reacción
(c) $NaOH\ (ac) + HClO_4\ (ac) \longrightarrow$ No hay reacción.
(d) $Hg(NO_3)_2(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow HgS(s) + 2\ NaNO_3(ac)$
(e) $Pb(NO_3)_2(ac) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow 2\ HNO_3(ac) + PbCl_2(s)$
(f) $BaCl_2(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ HCl(ac)$

37. Los iones espectadores son Mg^{2+} y NO_3^-;
$2\ H^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$

39. (a) Cl^- y H^+; $Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \longrightarrow CuS(s)$
(b) K^+ y Cl^-; $Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$
(c) Na^+ y NO_3^-; $Ag^+(ac) + I^-(ac) \longrightarrow AgI(s)$

40. (a) $Zn(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow H_2(g) + ZnCl_2(ac)$
$Zn(s) + 2\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) \longrightarrow H_2(g) + Zn^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac)$
$Zn(s) + 2\ H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$
(b) $Mg(OH)_2(ac) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$Mg^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$2\ H^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$
(c) $2\ HNO_3(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
$2\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
$2\ H^+(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
(d) $4\ HCl(ac) + MnO_2(s) \longrightarrow MnCl_2(ac) + Cl_2(g) + H_2O(\ell)$
$4\ H^+(ac) + 4\ Cl^-(ac) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + Cl_2(g) + H_2O(\ell)$
$4\ H^+(ac) + 2\ Cl^-(ac) + MnO_2(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Cl_2(g) + H_2O(\ell)$

42. (a) $Ca(OH)_2(ac) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2\ NO_3^-(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$2\ H^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$
(b) $BaCl_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\ NaCl(ac)$
$Ba^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + 2\ Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow BaCO_3(s) + 2\ Na^+(ac) + 2\ Cl^-(ac)$
$Ba^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow BaCO_3(s)$
(c) $2\ Na_3PO_4(ac) + 3\ Ni(NO_3)_2(ac) \longrightarrow Ni_3(PO_4)_2(s) + 6\ NaNO_3(ac)$
$6\ Na^+(ac) + 2\ PO_4^{3-}(ac) + 3\ Ni^{2+}(ac) + 6\ NO_3^-(ac) \longrightarrow Ni_3(PO_4)_2(s) + 6\ Na^+(ac) + 6\ NO_3^-(ac)$
$3\ Ni^{2+}(ac) + 2\ PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ni_3(PO_4)_2(s)$

44. $Ba(OH)_2(s) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(ac) + 2\ H_2O(\ell)$

46. $CdCl_2(ac) + 2\ NaOH(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ NaCl(ac)$
$Cd^{2+}(ac) + 2\ Cl^-(ac) + 2\ Na^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2\ Na^+(ac) + 2\ Cl^-(ac)$
$Cd^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s)$

48. $Pb(NO_3)_2(ac) + 2\ KCl(ac) \longrightarrow PbCl_2(s) + 2\ KNO_3(ac)$
Nitrato de plomo(II) + cloruro de potasio $\longrightarrow$ cloruro de plomo(II) + nitrato de potasio

50. $MnCO_3(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow MnCl_2(s) + H_2O(g) + CO_2(g)$
Carbonato de manganeso(II) + ácido clorhídrico $\longrightarrow$ cloruro de manganeso(II) + agua + dióxido de carbono

51. (a) Base, K^+ y OH^-
(b) Base, Mg^{2+} y OH^-
(c) Ácido, H^+ y ClO^-
(d) Ácido, H^+ y Br^-
(e) Base, Li^+ y OH^-
(f) Ácido, H^+ y HSO_3^-

52. (a) Fuerte
(b) Fuerte, pero no muy soluble
(c) Débil
(d) Fuerte
(e) Fuerte
(f) Débil

54. (a) $NaOH(ac) + HNO_2(ac) \longrightarrow NaNO_2(ac) + H_2O(\ell)$
$Na^+(ac) + OH^-(ac) + H^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + NO_2^-(ac) + H_2O(\ell)$
$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$
(b) $Ca(OH)_2(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow CaSO_4(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$Ca^{2+}(ac) + 2\ OH^-(ac) + 2\ H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + 2\ H_2O(\ell)$
$2\ H^+(ac) + 2\ OH^-(ac) \longrightarrow 2\ H_2O(\ell)$
(c) $NaOH(ac) + HI(ac) \longrightarrow NaI(ac) + H_2O(\ell)$
$Na^+(ac) + OH^-(ac) + H^+(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + I^-(ac) + H_2O(\ell)$
$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$
(d) $3\ Mg(OH)_2(ac) + 2\ H_3PO_4(ac) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\ H_2O(\ell)$
$3\ Mg^{2+}(ac) + 6\ OH^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 2\ PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\ H_2O(\ell)$
$3\ Mg^{2+}(ac) + 6\ OH^-(ac) + 6\ H^+(ac) + 2\ PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2(s) + 6\ H_2O(\ell)$
(e) $NaOH(ac) + CH_3CO_2H(ac) \longrightarrow NaCH_3CO_2(ac) + H_2O(\ell)$
$Na^+(ac) + OH^-(ac) + CH_3CO_2^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow Na^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac) + H_2O(\ell)$
$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$

56. (a) Reacción ácido-base; $Fe(OH)_3(s) + 3\ HNO_3(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_3(ac) + 3\ H_2O(\ell)$
(b) Reacción en la que hay formación de gas;
$FeCO_3(s) + 2\ HNO_3(ac) \longrightarrow Fe(NO_3)_2\ (ac) + CO_2(g) + H_2O(g)$
(c) Reacción de precipitación; $FeCl_2(ac) + (NH_4)_2S(ac) \longrightarrow 2\ NH_4Cl(ac) + FeS(s)$
(d) Reacción de precipitación; $Fe(NO_3)_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow 2\ NaNO_3(ac) + FeCO_3(s)$

58. (a) Fe = +3; O = −2; H = +1
(b) H = +1; Cl = +5; O = −2
(c) Cu = +2; Cl = −1
(d) K = +1; Cr = +6; O = −2
(e) Ni = +2; O = −2; H = +1
(f) N = −2, H = +1

59. (a) S = +6, O = −2
(b) N = +5, O = −2
(c) Mn = +7, O = −2
(d) Cr = +3, H = +1, O = −2
(e) H = +1, P = +5, O = −2
(f) S = +2, O = −2

60. (a) Reacción de intercambio
(b) Oxidación-reducción (Ca se oxida, O_2 se reduce)
(c) Reacción ácido-base

62. Los mejores agentes reductores son los metales del Grupo 1A. Los mejores agentes oxidantes están en los Grupos 6A y 7A.

64. (a), (d) y (f)

66. (a) $2\ K(s) + 2\ H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ KOH(ac) + H_2(g)$
(b) $Mg(s) + 2\ HBr(ac) \longrightarrow MgBr_2(ac) + H_2(g)$
(c) $2\ NaBr(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow 2\ NaCl(ac) + Br_2(\ell)$
(d) $WO_3(s) + 3\ H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3\ H_2O(\ell)$
(e) $H_2S(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow S(s) + 2\ HCl(ac)$

68. (a) Grupo 1A y 2A; metales de transición
(b) No habrá reacción.
(c) Sí; $Pb(s) + 2\ AgNO_3(ac) \longrightarrow Pb(NO_3)_2(ac) + 2\ Ag(s)$
(d) Reactividad, Al > Pb > Ag

70. (a) No
(b) No
(c) No
(d) Sí
(e) Sí
(f) Sí
(g) No

72. (a) No hay reacción
(b) $2\ NaBr + I_2$
(c) $2\ NaF + Cl_2$
(d) $2\ NaCl + Br_2$
(e) No hay reacción
(f) No hay reacción

74. (a) $Br_2(\ell) + 2\ NaI(ac) \longrightarrow 2\ NaBr(ac) + I_2(s)$
(e) $Cl_2(g) + 2\ NaBr(ac) \longrightarrow 2\ NaCl(ac) + Br_2(\ell)$
(f) $F_2(g) + 2\ NaCl(ac) \longrightarrow 2\ NaF(ac) + Cl_2(g)$

76. (a) $Mg(s) + 4\ HNO_3(ac) \longrightarrow Mg(NO_3)_2(ac) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$
(b) Magnesio + ácido nítrico ⟶ nitrato de magnesio + dióxido de nitrógeno + agua
(c) $Mg(s) + 4\ H^+(ac) + 2\ NO_3^-(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2\ NO_2(g) + 2\ H_2O(\ell)$
(d) Oxidación-reducción

78. (a) $Li(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow LiOH(ac) + H_2(g)$; oxidación-reducción
(b) $Ag_2O(s) \xrightarrow{calor} Ag(s) + O_2(g)$; descomposición
(c) $Li_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2\ LiOH(ac)$; combinación
(d) $I_2 + Cl^- \longrightarrow$ No hay reacción
(e) $Cu(s) + 2\ HCl(ac) \longrightarrow CuCl_2(ac) + H_2(g)$; oxidación-reducción
(f) $BaCO_3(s) \longrightarrow BaO + CO_2(g)$; descomposición

80. $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2(s) + 6\ HCl(ac) \longrightarrow 3\ CuCl_2(ac) + 4\ H_2O(\ell) + 2\ CO_2(g)$

81. (a) NH_4^+, OH^-, NH_3
(b) $CH_3CO_2^-$, H^+, CH_3CO_2H
(c) Na^+, OH^-
(d) H^+, Br^-

82. (a) No hay reacción
(b) Sí, ocurrirá una reacción.
(c) No hay reacción
(d) Sí, ocurrirá una reacción.

84. (c) Mg se oxida, $TiCl_4$ se reduce.
Mg es el agente reductor, $TiCl_4$ es el agente oxidante.
El número de oxidación del Mg cambia de 0 a +2.
El número de oxidación del Ti cambia de +4 a 0.

85. (a) $CaF_2(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow 2\ HF(g) + CaSO_4(s)$;
fluoruro de calcio + ácido sulfúrico ⟶ fluoruro de hidrógeno + sulfato de calcio
(b) Reacción de precipitación
(c) Tetracloruro de carbono, cloruro de antimonio (V), cloruro de hidrógeno
(d) CCl_3F

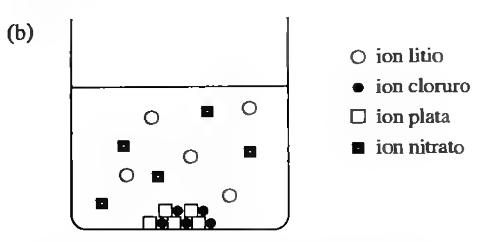
86. Dos moléculas de butano reaccionan con 13 moléculas de oxígeno para formar 8 moléculas de dióxido de carbono y 10 moléculas de agua.

Dos moles de butano reaccionan con 13 mol de oxígeno para producir 8 mol de dióxido de carbono y 10 mol de agua líquida.

88. $4\ A_2 + AB_3 \longrightarrow 3\ A_3B$

90. Reacción 1: ($LiCl + AgNO_3$)
(a) Cuando se combinan soluciones acuosas transparentes e incoloras de LiCl y $AgNO_3$, se asienta un precipitado blanco en el fondo de una solución incolora.

(b)

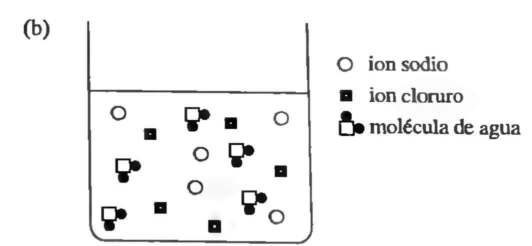


(No se muestran las moléculas de agua.)

(c) $LiCl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow AgCl(s) + LiNO_3(ac)$

Reacción 2: ($NaOH + HCl$)
(a) Cuando se combinan soluciones acuosas de NaOH y HCl, el vaso contiene una solución transparente e incolora.

(b)



(Sólo se muestran las moléculas de agua producidas por la reacción.)

(c) $NaOH(ac) + HCl(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(\ell)$

92. (a) $Ba(OH)_2(ac) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ H_2O(\ell)$
(b) $Ba(OH)_2(ac) + Na_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + 2\ NaOH(ac)$

(c) $BaCO_3(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$

93. El estudiante 1 producirá $NiSO_4(s)$ y $H_2O(\ell)$. Cuando el agua se evapore, quedará el $NiSO_4$.

El estudiante 2 producirá $NiSO_4(s)$ y $NaNO_3(ac)$. Cuando el agua se evapora, quedarán tanto $NiSO_4$ como $NaNO_3$.

El estudiante 3 producirá $NiSO_4(s)$, $H_2O(\ell)$ y $CO_2(g)$. Cuando el agua se evapore, sólo quedará $NiSO_4$.

95. H_2SO_4; $SrSO_4$ es insoluble, mientras que $CaSO_4$ es soluble. El NaOH y el H_2S forman precipitados insolubles tanto con iones Sr^{2+} y Ca^{2+}.

97. Un agente oxidante o reductor causa una reacción de oxidación-reducción; por tanto, debe ser algo de lo que se parte y no algo que se forma.

Capítulo 5

13. 50.0 mol de HCl
15. 1.1 mol de O_2, 35 g O_2; 101 g de NO_2
17. 12.7 g de Cl_2; 0.179 mol de $FeCl_2$, 22.7 g de $FeCl_2$
19.

$(NH_4)_2PtCl_6$	Pt	HCl
12.35 g	5.423 g	5.408 g
0.02780 mol	0.02780 mol	0.1483 mol

21. (a) 0.147 mol de H_2O
    (b) Se forman 5.89 g de TiO_2 y 10.8 g de HCl
23. 0.699 g de Ga, 0.749 g de As
24. 350.0 g de N_2, 4.5×10^2 g de H_2O, 2.0×10^2 g de O_2
26. (a) $CCl_2F_2 + 2\,Na_2C_2O_4 \longrightarrow C + 4\,CO_2 + 2\,NaCl + 2\,NaF$
    (b) 170 g de $Na_2C_2O_4$
    (c) 112 g de CO_2
28. (a) $K_2PtCl_4 + 2\,NH_3 \longrightarrow Pt(NH_3)_2Cl_2 + 2\,KCl$
    (b) 3.46 g de K_2PtCl_4 y 0.283 g de NH_3
29. (a) El Cl_2 es el reactivo limitante.
    (b) 5.07 g de $AlCl_3$
    (c) Quedan 1.67 g de Al
31.

	CH_4	H_2O	CO_2	H_2
Inicial	62.0 mol	139.3 mol	0 mol	0 mol
Cambio	−62.0 mol	−124.0 mol	62.0 mol	248.0 mol
Final	0.0 mol	15.3 mol	62.0 mol	248.0 mol

33. 1.40×10^3 g de Fe
35. 73.5% NH_3
37. Rendimiento de 67.0%
39. 5.33 g de SCl_2
41. 91.6% del peso es el hidrato.
43. 83.9% de $Al(C_6H_5)_3$
45. 56.9% $CaCO_3$; 22.8% Ca
47. CH
49. $C_3H_6O_2$
51. Ba^{2+} 0.12 M, Cl^- 0.24 M
53. (a) 0.254 M
    (b) $[Na^+]$, 0.508 M; $[CO_3^{2-}]$, 0.254 M
55. 0.494 g
57. 5.08×10^3 mL
59. $CuSO_4$ 0.0150 M
61. (b)
63. 0.205 g de Na_2CO_3
65. 121 mL de HNO_3
69. 0.179 g de AgCl; NaCl; 0.00833 M de NaCl
71. (a) El paso (ii) debe ser 1 mol de ácido cítrico/3 mol de NaOH
    (b) 0.0039 g de ácido cítrico
73. 1.192 M
74. NaOH 0.167 M
75. 96.8% de $Na_2S_2O_3$
77. 104 g/mol de H_2A
79. 21.66 g de N_2
81. 86.3 g de Al_2Br_6
83. 12.47 g de cisplatino
85. SiH_4
87. KOH, KOH
89. 0.102 M H^+; 0.102 M Cl^-
91. 2.92 M HCl
93. 31.8% de Pb
95. (d) 6
97. (a) 2:1
    (b) Carbono
99. (a) Cuadro 3
    (b) H_2 es el reactivo limitante.
101. (b) $X_2 + 3\,Y_2 \longrightarrow 2\,XY_3$
103. Hasta la adición de 1 g de metal, el metal es limitante pero se forma más producto con cada cantidad sucesiva de metal. Desde 1 hasta 6 g, el Br_2 es limitante y se forma la misma cantidad de producto.
105. (a) Grupo A y B: $Cl^-(ac) + Ag^+(ac) \longrightarrow AgCl(s)$
     Grupo C y D: $Br^-(ac) + Ag^+(ac) \longrightarrow AgBr(s)$
     (b) Es el ion Cl^- (o Br^-) el que reacciona con el ion Ag^+ para formar el precipitado.
     (c) 0.75 g de $AgNO_3$ equivale a 0.0044 mol de Ag^+, 0.6 g de AgCl equivale a 0.004 mol de Cl^- y 0.8 g de AgBr equivale a 0.004 mol de Br^-.
107. (d)
109. (a), (d) y (e)
111. (a) $MgBr_2$, bromuro de magnesio; $CaBr_2$, bromuro de calcio; $SrBr_2$, bromuro de estroncio.
     (b) $Mg + Br_2 \longrightarrow MgBr_2$; $Ca + Br_2 \longrightarrow CaBr_2$; $Sr + Br_2 \longrightarrow SrBr_2$
     (c) Todas son reacciones de oxidación-reducción.
     (d) En el punto estequiométrico de cada curva use la masa de metal y la masa de producto para determinar los moles de metal y los moles de bromo. Las relaciones molares resultantes corresponderán a MBr_2.

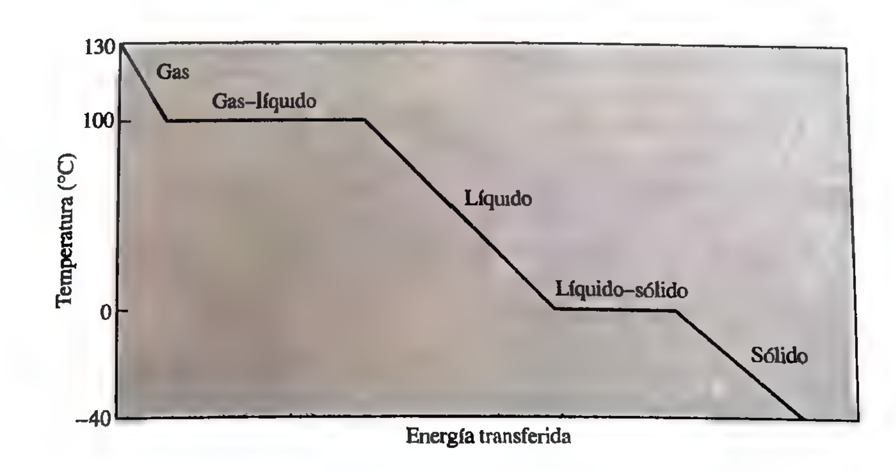
Capítulo 6

7. (a) 399 calorías
   (b) 5.0×10^6 J
9. (a) 2.97×10^5 J
   (b) 7.10×10^4 calorías
   (c) 71.0 kilocalorías
11. 5.04×10^6 J; \$0.126 o 12.6 centavos de dólar
14. El calor específico del cobre es 0.385 J/g · °C, mientras que el del aluminio es 0.902 J/g · °C. El cobre se calentará más rápidamente porque su calor específico es menor.
16. 710 MJ
18. 1.35 kJ
20. 6.3 °C
21. 413 kJ
23. 5.00×10^5 J
25. Se liberan 270 J de calor
27. (véase abajo)
29. Endotérmico
31. Endotérmico. Se requiere energía para romper enlaces. Al hendir un diamante, la energía de la herramienta de corte se usa para romper estos enlaces.
33. Se requiere un total de 6.0 kJ de energía para pasar 1 mol de agua del estado sólido (hielo) al estado líquido.
35. La reacción es ligeramente exotérmica. Aunque se requiere energía para romper el triple enlace del nitrógeno y el enlace sencillo en tres moléculas de hidrógeno, se libera más energía al formarse los tres enlaces N—H de dos moléculas de amoniaco.
37. El HF tiene el enlace químico más fuerte porque es el más corto.
39. −1450 kJ/mol (La reacción es exotérmica.)
41. 35.6 kJ
43. Se desprenden 6.42×10^4 kJ de calor.
45. 19.0 °C
46. 7.74 kJ; endotérmico
49. $\Delta H^\circ_{rxn} = -394$ kJ/mol
51. $\Delta H^\circ_{rxn} = -1220$ kJ/mol
53. Se desprenden 260 kJ de calor
55. $Ag(s) + \frac{1}{2} Cl_2(g) \longrightarrow AgCl(s)$, $\Delta H^\circ_f = -127.1$ kJ
57. (a) $2\ Al(s) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow Al_2O_3(s)$, $\Delta H^\circ_f = -1675.7$ kJ
    (b) $Ti(s) + 2\ Cl_2(g) \longrightarrow TiCl_4(\ell)$, $\Delta H^\circ_f = -804.2$ kJ
    (c) $N_2(g) + H_2(g) + \frac{3}{2} O_2(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$, $\Delta H^\circ_f = -365.56$ kJ
60. (a) $\Delta H^\circ_{rxn} = 890.36$ kJ
    (b) Endotérmica
62. $\Delta H^\circ_{rxn} = -69.14$ kJ
64. $\Delta H^\circ_f[OF_2(g)] = 18$ kJ/mol
66. −83.8 kJ
67. 0.78 g
69. Del calor de formación del metanol, se pueden generar −7.46 kJ de energía por gramo de metanol. Se produce 48.1 kJ por gramo de octano.
71. Metano, 50.02 kJ/g; etano, 47.48 kJ/g; propano, 46.35 kJ/g; butano, 32.60 kJ/g
72. Puesto que el oro tiene un calor específico más bajo, alcanzará primero los 100 °C.
74. Se funde 75.4 g de hielo.
76. (a) 416 kJ/mol
    (b) $\Delta H^\circ = 784$ kJ
    (c) CH_3, la energía de enlace C—H promedio es de 408.2 kJ/mol.
    CH_2, la energía de enlace C—H promedio es de 380.1 kJ/mol.
    CH, la energía de enlace C—H promedio es de 338.4 kJ/mol.

    La energía promedio de enlace disminuye si hay menos enlaces C—H.
78. Se desprenden 2.18×10^7 kJ.
80. $\Delta H^\circ_f[N_2H_4(\ell)] = 50.4$ kJ/mol
82. (a) −36.1 kJ
    (b) 1.18×10^4 kJ
84. Paso 1: $\Delta H^\circ_{rxn} = -106.32$ kJ
    Paso 2: $\Delta H^\circ_{rxn} = 275.34$ kJ
    Paso 3: $\Delta H^\circ_{rxn} = 72.80$ kJ

    $H_2O(g) \longrightarrow H_2(g) + \frac{1}{2} O_2(g)$, $\Delta H_{rxn} = 241.82$ kJ

    Este proceso es endotérmico.
86. El hielo gana energía, así que el proceso es endotérmico. El agua líquida pierde energía, así que el proceso es exotérmico.
88. Sustancia A
90. Más; cada gramo de agua tiene la misma energía térmica, pero el vaso 1 tiene más gramos de agua.

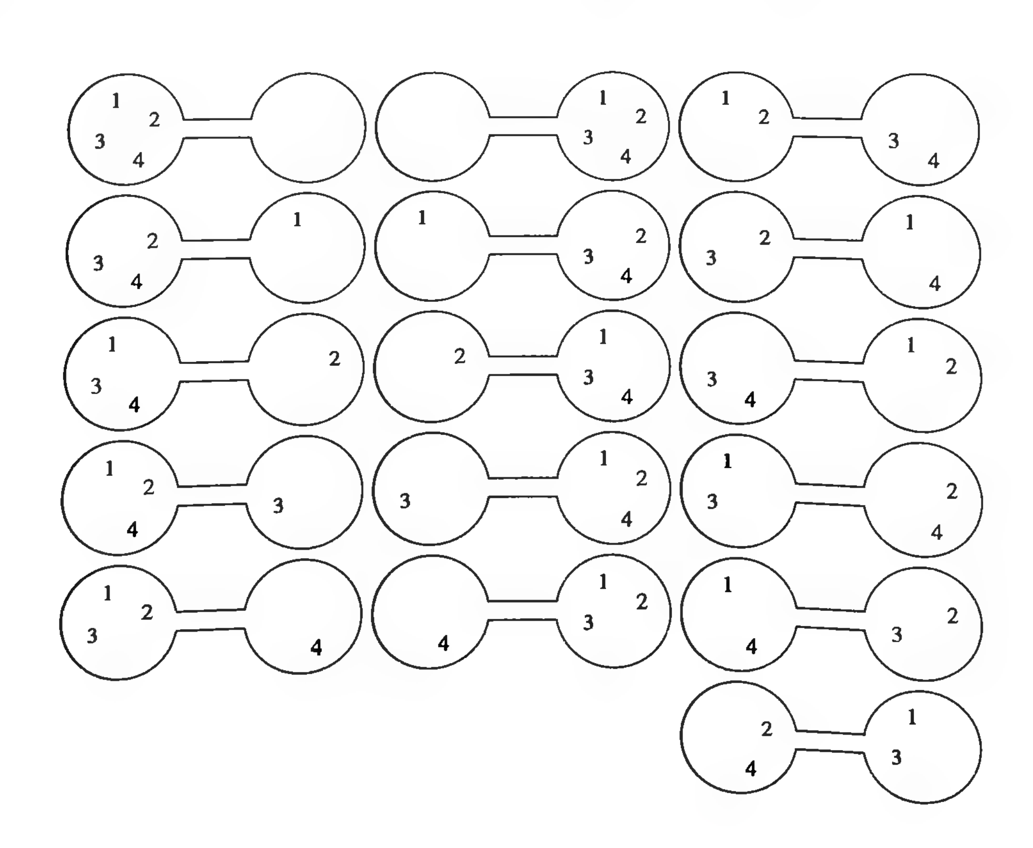


(Pregunta 27)

92. Cada una de estas situaciones se refiere al cambio de energía térmica cuando los reactivos se convierten en productos. La diferencia radica en describir la situación. La entalpía de combustión se refiere a una sustancia que se quema en oxígeno para producir dióxido de carbono y agua; entalpía de formación: un mol de una sustancia se forma directamente a partir de sus elementos; entalpía de reacción: cualesquiera reactivos que forman productos; entalpía de descomposición: un solo reactivo se descompone en productos más pequeños.
94. ΔH_f° indica la formación de un mol de un compuesto a partir de sus elementos; por tanto, las unidades son kJ/mol. ΔH° se refiere al cambio de energía térmica en una reacción dada y no a una cantidad específica de reactivo consumido o producto formado.
95. (a) 26.6 °C; en los experimentos 4 y 5 el ácido ascórbico está en exceso y la cantidad de NaOH limita la transferencia de energía térmica. Puesto que la cantidad de NaOH no varía, el calentamiento y la temperatura final son los mismos.
(b) Experimento 1, el ácido ascórbico es limitante; experimento 2, el ácido ascórbico es limitante; experimento 3, ambos están presentes en cantidades equimolares; experimento 4, el NaOH es limitante; experimento 5, el NaOH es limitante.
(c) Interviene un ion hidrógeno. Esto es obvio porque no se observa un incremento de temperatura cuando se añade más de 1 mol de ácido por mol de NaOH.

Capítulo 7

16. Probabilidad = 0.5 (50%) cara; probabilidad = 0.5 (50%) cruz; 50 cara y 50 cruz.
18. En seis arreglos hay dos moléculas en cada matraz. En dos arreglos no hay ninguna molécula en los matraces. El arreglo más probable es de dos moléculas en cada matraz. La entropía es más alta cuando hay dos moléculas en cada matraz. (Véase abajo.)
20. (a) 86.1 °C, 359.3 K
(b) 177 °C, 450 K
(c) −40 °F, 233 K
(d) 2372 °F, 1573 K
(e) −273.15 °C, −459.67 °F
(f) 4727 °C, 8540 °F
(g) 51.7 °C, 324.8 K
(h) 37 °C, 310 K
22. (a) CO_2 (vapor) tiene la entropía más alta porque es un gas y los gases tienen mayor entropía que los sólidos. Además, su temperatura es más alta.
(b) El azúcar disuelto en una taza de té tiene mayor entropía. La entropía de un sólido o de un líquido aumenta cuando se disuelve en un líquido.
(c) La mezcla de alcohol y agua tendría mayor entropía. La entropía de un líquido aumenta cuando se disuelve en otro líquido.
24. (a) El NaCl tendría mayor entropía porque la atracción entre Na^+ y Cl^- es más débil que la atracción entre Ca^{2+} y O^{2-}.
(b) $P_4(g)$; puesto que ambos son gases, la molécula más compleja tendrá mayor entropía.
(c) $(CH_3)_2NH(g)$; molécula más compleja
(d) $Hg(\ell)$; los líquidos tienen mayor entropía que los sólidos.
26. $\Delta S^\circ = 112$ J/K·mol
28. (a) $\Delta S^\circ = 113.0$ J/K·mol
(b) $\Delta H^\circ_{vap} = 38.2$ kJ/mol



(Respuesta 18)

29. (a) $\Delta S° = -120.64$ J/K
(b) $\Delta S° = 156.9$ J/K
(c) $\Delta S° = -198.76$ J/K
(d) $\Delta S° = 160.6$ J/K
(e) $\Delta S° = 332.2$ J/K
(f) $\Delta S° = 114.5$ J/K
(g) $\Delta S° = 135.9$ J/K
31. (a) La reacción es de combustión, así que el cambio de entalpía es negativo (exotérmica). La entropía del sistema de reacción también aumenta porque 6 mol de gas se convierten en 7 mol de gas. Puesto que ΔH es negativo y ΔS es positivo, ΔG será negativo a todas las temperaturas, y la reacción favorecerá a los productos.
(b) La reacción tiene un gran aumento de entropía que se debe a la formación de un gas.
33. La reacción favorecería a los productos a bajas temperaturas, y a los reactivos a altas temperaturas. La razón es que la reacción es exotérmica pero también implica una disminución de entropía.
35. (a) Favorece a los productos
(b) Favorece a los reactivos a bajas temperaturas, favorece a los productos a altas temperaturas
37. Sí; $\Delta S_{univ} = 1205.0$ J/K; $\Delta G° = -359.25$ kJ; favorece a los productos..
39. (a) Puesto que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, un valor negativo de ΔH y uno positivo de ΔS hará que ΔG sea negativo porque T siempre es positiva.
(b) Puesto que $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo, los signos de ΔH y de $T\Delta S$ son iguales. Las magnitudes de los términos determinarán si ΔG es positivo o negativo. La magnitud de T afectará la magnitud de $T\Delta S$.
41. $\Delta G° = 462.2$ kJ. Puesto que la energía libre de Gibbs es positiva, la reacción no favorecerá a los productos en estas condiciones.
43. $\Delta H° = 117$ kJ; $\Delta S° = 174.7$ J/K; $\Delta G° = 64.7$ kJ. La reacción favorece a los reactivos. Los signos de la entalpía y de la entropía son positivos, lo que implica que la reacción podría favorecer a los productos a altas temperaturas. Esto explica por qué es necesario calentar para descomponer el carbonato.
45. (a) 7 C(grafito) + 6 H_2O(g) $\longrightarrow$ 2 C_2H_6(g) + 3 CO_2(g)
5 C(grafito) + 4 H_2O(g) $\longrightarrow$ C_3H_8(g) + 2 CO_2(g)
3 C(grafito) + 4 H_2O(g) $\longrightarrow$ 2 $CH_3OH(\ell)$ + CO_2(g)
(b) Para la primera reacción: $\Delta H° = 101.02$ kJ; $\Delta S° = -72.71$ J/K; $\Delta G° = 122.72$ kJ.

Para la segunda reacción: $\Delta H° = 76.45$ kJ; $\Delta S° = -86.62$ J/K; $\Delta G° = 102.08$ kJ.

Para la tercera reacción: $\Delta H° = 96.44$ kJ; $\Delta S° = -305.18$ J/K; $\Delta G° = 196.01$ kJ.

Ninguna de las reacciones ocurriría en estas condiciones.
47. El metabolismo se refiere a todos los cambios químicos que ocurren cuando un organismo convierte los nutrimentos que ingiere en energía libre de Gibbs y los complejos constituyentes químicos de las células.

Los nutrimentos son las materias primas químicas que un organismo necesita para sobrevivir.

El ATP es la abreviatura de trifosfato de adenosina. La formación de ATP es la forma más importante de almacenar energía libre de Gibbs en el cuerpo.

ADP significa difosfato de adenosina. El ADP se convierte en ATP.

La transformación de ADP en ATP se denomina fosforilación oxidativa.

Las reacciones que ocurren simultáneamente con intercambio de energía libre de Gibbs se dice que están acopladas. En muchos casos puede hacerse que ocurra un proceso que favorece a los reactivos acoplando la reacción con otra que favorece a los productos.

Los organismos que realizan fotosíntesis se llaman fotótrofos.

Los quimiótrofos obtienen su energía de los enlaces químicos creados por los fotótrofos.

La fotosíntesis es una serie de reacciones en una planta verde que combinan dióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno.
49. (a) Enlaces rotos: 7 enlaces C—H, 5 enlaces C—C, 7 enlaces C—O, 5 enlaces O—H y 6 enlaces O═O.
Enlaces formados: 12 enlaces C═O y 12 enlaces O—H.
(b) La diferencia podría deberse al hecho de que las energías de enlace aplican a reacciones en fase gaseosa, pero la glucosa es un sólido.
(c) 238 J/K
51. (a) 6.46 mol de ATP
(b) −105.5 kJ; reacción que favorece a los productos
53. La hulla, el petróleo y el gas natural son nuestros recursos de energía libre más importantes.
55. (a) 5.5×10^{18} J/año
(b) 1.5×10^{16} J/d
(c) 1.7×10^{11} J/s
(d) 1.7×10^{11} W
(e) 620 W/persona
(f) 3.36 kg (¡más de 7 lb!)
(g) Necesitaría generar 620 W continuamente, lo cual es un poco menos que la potencia del velocista, ¡pero tendría que correr a toda velocidad 24 horas al día!
57. La segunda ley dice que en un proceso espontáneo la entropía del Universo siempre aumenta. "Desrevolver" un huevo aumentaría el orden (ΔS negativo), lo que implica que es un proceso que favorece a los reactivos. Humpty Dumpty era un personaje de cuento con forma de huevo que tuvo una fatal caída. Quedó revuelto y nadie pudo volver a "armarlo".
59. Muchos óxidos tienen calor de formación negativo, lo que implica que su oxidación es exotérmica. Estos sistemas suelen favorecer a los productos.
61. La entropía aumenta porque la red cristalina tan ordenada del cristal de NaCl se rompe y se disocia en iones Na^+ y Cl^- en solución acuosa. A causa de la generación de dos moles de partículas (Na^+ y Cl^-) en comparación con un mol de red de NaCl, el número total de partículas aumenta considerablemente después de la disolución y las partículas están más revueltas. Por tanto, la entropía aumenta.

Capítulo 8

2. Los fotones son partículas de luz sin masa. Las energías de los fotones se calculan multiplicando la frecuencia de la luz por la constante de Planck.
4. Sólo pueden asignarse dos electrones al mismo orbital del mismo átomo, y dichos electrones deben tener espines opuestos.
6. Cuando decimos que un electrón ocupa el orbital $3p_x$, queremos decir que el 90% del tiempo hay un electrón en algún lugar dentro de la superficie limítrofe $3p_x$.
8. Para los elementos de los grupos principales, los radios atómicos aumentan al bajar por un grupo de la tabla periódica y disminuyen al avanzar por un periodo. La energía de primera ionización (la energía requerida para quitar un electrón a un átomo neutral en la fase gaseosa) generalmente aumenta al avanzar por un periodo y disminuye al bajar por un grupo.
10. K^+: $1s^22s^22p^63s^23p^6$; K^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^5$
La energía de segunda ionización es mucho mayor que la de la primera porque corresponde a quitar un electrón $3p$ a K^+, un ion estable con configuración de gas noble.
12. La notación de gas noble es una representación abreviada de la configuración electrónica en la que el símbolo del gas noble anterior representa los niveles internos llenos. Si usamos el calcio como ejemplo, la configuración de gas noble sería $[Ar]4s^2$.
14. La "parte" del átomo que es afectada por una ganancia de energía depende de la longitud de onda. Las longitudes de onda (y energías) de las regiones de microondas e infrarrojo hacen que las moléculas giren y vibren; los fotones de luz visible y ultravioleta afectan a los electrones de valencia; los rayos X afectan a los electrones internos; y los rayos gamma pueden interactuar con los núcleos de algunos átomos.
16. Corta, alta. Los rayos gamma son un ejemplo de radiación de alta energía.
18. (a) Ondas de radio
(b) Microondas
20. $\lambda = 3.00 \times 10^{-3}$ m. Energía de 1 fotón $= 6.63 \times 10^{-23}$ J. Energía de 1 mol de fotones = 39.9J.
22. De menor a mayor energía; $d < c < a < b$.
24. $\nu = 6.06 \times 10^{14}\text{s}^{-1}$ (6.06×10^{14} Hz)
26. Energía $= 4.41 \times 10^{-19}$ J
28. Los rayos X y la radiación ultravioleta de alta energía puede romper enlaces de moléculas en el nivel celular.
30. La luz solar consiste en luz blanca que contiene luz de todas longitudes de onda y da un espectro continuo. Un espectro de líneas sólo contiene ciertas longitudes de onda de luz.
32. Más alto (excitado); basal; diferencia
34. Cuanto mayor es la longitud de onda, menos energía tiene la radiación.
(a) Se requiere menos energía que $n = 1 \longrightarrow n = 4$. (La longitud de onda es suficiente.)
(b) Se requiere menos energía que $n = 1 \longrightarrow n = 4$. (La longitud de onda es suficiente.)
(c) Se requiere más energía que $n = 1 \longrightarrow n = 4$. (Se requiere una longitud de onda más corta.)
(d) Se requiere menos energía que $n = 1 \longrightarrow n = 4$. (La longitud de onda es suficiente.)
36. Cuando $n = 4$, hay cuatro subniveles, $4s$, $4p$, $4d$, $4f$.
38. El modelo de Bohr no incluía subniveles de energía para los electrones. Al aplicarlo a átomos o iones que tienen más de un electrón, el modelo de Bohr no funcionó. El modelo de mecánica de ondas funciona con tales átomos gracias al concepto de orbitales y subniveles.
40. El modelo del átomo de Bohr tiene órbitas bien definidas para la posición (y energía) del electrón, lo cual es imposible, como demostró Heisenberg.
42. El subnivel $n = 3$ tiene tres tipos distintos de orbitales: s, p y d. Hay un orbital s, tres orbitales p y cinco orbitales d, para un total de nueve orbitales en el nivel $n = 3$.
44. Al: $1s^22s^22p^63s^23p^1$; S: $1s^22s^22p^63s^23p^4$
46. Ge: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^2$
48. Oxígeno. La designación de grupo indica el número de electrones de valencia.

50. (a) $:\ddot{\underset{\cdot}{F}}:$

(b) $\cdot\dot{\text{In}}\cdot$

(c) $:\dot{\underset{\cdot}{\text{Te}}}:$

(d) $\text{Cs}\cdot$

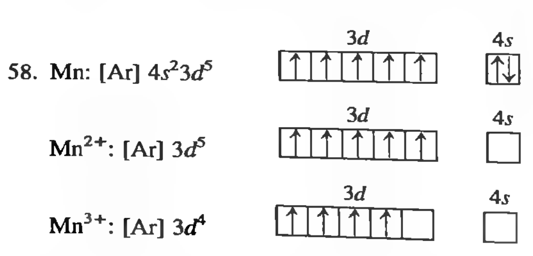
52. (a) Na^+: $1s^22s^22p^6$
(b) Al^{3+}: $1s^22s^22p^6$
(c) Cl^-: $1s^22s^22p^63s^23p^6$

Na^+ y Al^{3+} son isoelectrónicos.
54. Br: [Ar] $4s^23d^{10}4p^5$; Br^-: [Ar] $4s^23d^{10}4p^6$ o [Kr]
56. 18. Están llenos todos los orbitales disponibles del último elemento. El siguiente elemento debe comenzar con un nuevo nivel.

58. Mn: [Ar] $4s^23d^5$

Mn^{2+}: [Ar] $3d^5$

Mn^{3+}: [Ar] $3d^4$



60. V: [Ar] $4s^23d^3$
62. (a) Eu: [Xe] $6s^24f^7$(o [Xe]$6s^25d^14f^6$ empleando la tabla periódica)
(b) Yb: [Xe] $6s^24f^{14}$(o [Xe]$6s^25d^14f^{13}$ empleando la tabla periódica)
64. Hay ferromagnetismo cuando una sustancia conserva su magnetismo; esto ocurre porque los espines de todos los electrones no apareados de un cúmulo de átomos se alinean en la misma dirección.
66. Los materiales paramagnéticos son atraídos por un campo magnético pero no son magnéticos fuera de dicho campo. En los materiales ferromagnéticos los espines de cúmulos de átomos permanecen alineados en ausencia de un campo magnético y por ello se llaman imanes permanentes.
68. número
70. P < Ge < Ca < Sr < Rb

72. (a) Cs
(b) O^{2-}
(c) As
74. De menor a mayor energía de ionización: $Al < Mg < P < F$
76. (a) Incorrecto
(b) Incorrecto
(c) Correcto
(d) Incorrecto
78. El Na tendría la diferencia más grande; después de la energía de primera ionización, se forma una configuración de gas noble que es muy estable. Si ocurre una segunda ionización, se romperá la configuración de gas noble.
80. (a) Al es el que tiene más carácter metálico.
(b) Al es el que tiene mayor radio.
(c) $Al < B < C$
82. El hidrógeno es la sustancia más abundante en el Universo.
84. El berilio, porque como Be^{2+} es atraído hacia el nitrógeno de las proteínas y destruye la estructura de éstas.
86. Los tres alótropos del carbono son grafito, diamante y buckminsterfullereno (C_{60}).
88. $C + 2\,F_2 \longrightarrow CF_4$
$P_4 + 6\,F_2 \longrightarrow 4\,PF_3$
$2\,Al + 3\,F_2 \longrightarrow 2\,AlF_3$
$Ca + F_2 \longrightarrow CaF_2$
$2\,K + F_2 \longrightarrow 2\,KF$
90. 8.5×10^3 tons de UF_6
92. Se: [Ar] $4s^23d^{10}4p^4$. Un par de electrones y dos electrones no apareados en el subnivel $4p$.
94. (a) $S < O < F$
(b) El O tiene la energía de ionización más grande. Las energías de primera ionización disminuyen al bajar por un grupo.
96. (a) S; (b) Ra; (c) N; (d) Ru; (e) Cu
98. (a) Metal; (b) no metal; (c) átomo B; (d) átomo B
100. El In^{4+} es poco probable porque no tiene configuración de gas noble. Fe^{6+} es poco probable porque la energía necesaria para quitarle seis electrones es demasiado grande; se forman Fe^{2+} o Fe^{3+} con mucha mayor facilidad. Sn^{5+} es poco probable porque la energía necesaria para quitarle cinco electrones es demasiado grande.
102. 2×10^5 tons de SiO_2
104. (a) S está en el tercer periodo.
(b) $1s^22s^22p^63s^23p^4$
(c) S tendría la energía de ionización más baja. O tendría el radio más pequeño.
(d) 805 g de Cl_2
(e) Cl_2 es el reactivo limitante, el rendimiento teórico es de 16.8 g.
106. Sr^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^64s^23d^{10}4p^6$
108. K_2X
110. 122 pm

Capítulo 9

16. (a) 8 (b) 8 (c) 16 (d) 8

18. (a) $[PH_4]^+$ (P central enlazado a cuatro H) (b) SiH_4 (Si central enlazado a cuatro H)
(c) $:\ddot{S}=C=\ddot{S}:$ (d) $[:\ddot{O}—H]^-$

20. (a) $:\ddot{Cl}—\ddot{F}:$
(b) $H—\ddot{Se}—H$
(c) $[BF_4]^-$ (B central enlazado a cuatro :F̤:)
(d) $[PO_4]^{3-}$ (P central enlazado a cuatro :Ö:)

22. (a) CH_2Cl_2: :C̤l—C(H)(H)—H (b) $[SiO_4]^{4-}$ (Si central enlazado a cuatro :Ö:)
(c) $[PH_4]^+$ (P central enlazado a cuatro H) (d) $H_3C—CH_3$: H—C(H)(H)—C(H)(H)—H

24. (a) $(:\ddot{F})_2C=C(\ddot{F}:)_2$ (b) $H_2C=C(H)—C\equiv N:$

26. (a) Cada F necesita tres pares de electrones más para formar un octeto.
(b) El O_2 debe tener un doble enlace y cada O debe tener dos pares de electrones solitarios.
(c) Correcto
(d) H no puede formar dos enlaces; Cl debe estar enlazado a C; debe haber tres enlaces C—H y uno C—Cl.
(e) N debe tener un electrón más; hay 17 electrones de valencia.

28. H—C—C—C—C—C—C—H (each C with H above and below)

hexano

$CH_3C(CH_3)_2CH_2CH_3$ (full structural formula)

2,2-dimetilbutano

$CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (full structural formula)

2-metilpentano

$CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2CH_3$ (full structural formula)

3-metilpentano

30. H—C=C—C—C—H (H's as drawn); H—C—C=C—C—H (H's as drawn); H—C=C—C—H with H—C—H branch; cyclobutane H—C—C—H / H—C—C—H; methylcyclopropane

32. (a) BrF_5 (Lewis structure) (b) SeF_6 (Lewis structure) (c) [:Br—I—Br:]$^-$

34. (b), (c) y (e)

36. (a) :Cl—Ge—Cl: (b) $[ICl_4]^-$ (Lewis structure) (c) :F—Xe—F:

38. (a) B—Cl es más corto.
(b) C—O es más corto.
(c) P—O es más corto.
(d) C=O es más corto.

40. La ruptura del enlace C—O del monóxido de carbono requiere más energía porque es más corto y fuerte que el enlace del formaldehído.

42. Más fuerte a más débil: C≡N > C≡C > C=N > C=C.

44. (a) HBrC=CHBr (H y H del mismo lado; Br y Br del mismo lado) y HBrC=CHBr (H y Br cruzados)

cis *trans*

(b) $CH_3CH_2(H)C=C(H)CH_2CH_3$

cis *trans*

(c) $CH_3(H)C=C(H)CH_3$

cis *trans*

(d) No hay isómeros *cis-trans*

46. (a) Cl(H)C=C(Cl)CH_3
(b) H—C—C=C—C—C—H (with H's)
(c) H—C—C—C=C—C—C—H (with H's)
(d) CH_3—C=C—$CH_2CH_2CH_3$ (H under each C of C=C)

48. (a) Hay dos estructuras de resonancia principales para el HNO_3.

H—O—N(=O)—O: ⟷ H—O—N(—O:)=O

(b) Hay dos estructuras de resonancia principales para el N_2O.

:N≡N—O: ⟷ N=N=O

50. El ion carbonato tiene un doble enlace en tres estructuras de resonancia. El ion formiato tiene un doble enlace en dos estructuras de resonancia.

$[O=C(—O:)—O:]^{2-}$ ⟷ $[:O—C(—O:)=O]^{2-}$ ⟷ $[:O—C(=O)—O:]^{2-}$

$[O=C(H)—O:]^-$ ⟷ $[:O—C(H)=O]^-$

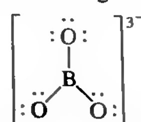
La longitud promedio del enlace C—O sería más larga para el ion carbonato. La razón es que cada enlace es $\frac{1}{3}$ doble y $\frac{2}{3}$ sencillo y por tanto se parece más a un enlace sencillo que los del ion formiato, que son $\frac{1}{2}$ doble y $\frac{1}{2}$ sencillo.

52. *orto-* *meta-* *para-*

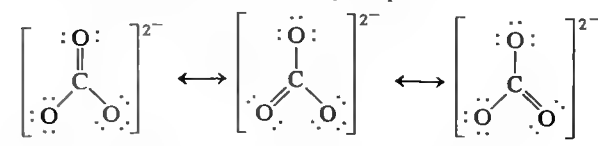
54. Menos a más electronegativo: K < Na < P < N < O
56. (a) C—N, el nitrógeno es más electronegativo.
    C—H, el carbono es más electronegativo.
    C—Br, el bromo es más electronegativo.
    S—O, el oxígeno es más electronegativo.
    (b) S—O es el más polar.
58. (a) El enlace N—H es polar. N—C es ligeramente polar. C=O es polar.
    (b) C=O es el enlace más polar. El oxígeno es el extremo parcialmente negativo de este enlace.
60. $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$; $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$; se necesitan dos iones Cl^-.
62. $AlCl_3$
64. (a) $[Pt(NH_3)_2Br_2]$
    (b) $[Pt(en)(NO_2)_2]$
    (c) $[Pt(NH_3)_2BrCl]$
66. Los elementos que están cercanos en la tabla periódica generalmente tienen electronegatividades parecidas y comparten electrones para formar enlaces covalentes. Los elementos que están lejanos tienen mayores diferencias de electronegatividad y se favorece la formación de cationes y aniones. Éstos forman enlaces iónicos. *Nota*: dos elementos metálicos cercanos tienen electronegatividades similares pero no forman enlaces covalentes.
68. (a) $[SeO_4]^{2-}$ (b) SF_4 (c) PF_3
70. (a) [:N—N≡N:]⁻ ⟷ [N=N=N]⁻ ⟷ [:N≡N—N:]⁻
    (b) [:O—C≡N:]⁻ ⟷ [O=C=N]⁻ ⟷ [:O≡C—N:]⁻
72. bidentado monodentado
74. (a) C=C es más corto que C—C.
    (b) C=C es más fuerte que C—C.
    (c) C≡N es el más polar. N es el extremo parcialmente negativo de este enlace.
76. CO es una molécula polar y tiene mayor atracción por el hierro que la molécula no polar del O_2.
78. O—O < Cl—O < O—H < O=O < O=C
80. (a) Ninguno; (b) aromático; (c) alcano cíclico; (d) alcano; (e) alcano; (f) ninguno
82. En lugar de restar un electrón por la carga +1, se sumó un electrón. La cuenta total de electrones debería ser 40, no 42.
84. Éstos son iones poliatómicos isoméricos. Las posiciones de los átomos C y N se cambiaron en lugar de cambiar la posición de un par de electrones.
86. H_3O^+ (H—O—H con H) ; H_2F^+ (H—F—H)
88. As, 2.1; Se, 2.4; Cl, 3.0; Br y S son inciertos.
90. NF_5. No tiene un orbital *d* vacío para aceptar electrones extra.

Capítulo 10

16. H—Be—H lineal; CH_2Cl_2 tetraédrica; BH_3 triangular plana; $SeCl_6$ octaédrica; PF_5 bipiramidal trigonal
18. (a) Geometría de pares de electrones: tetraédrica (cuatro pares de electrones). Geometría molecular: angular (dos pares solitarios, dos pares de enlace).
    (b) Geometría de pares de electrones: tetraédrica (cuatro pares de electrones). Geometría molecular: piramidal triangular (un par solitario, tres pares de enlace).
    (c) Geometría de pares de electrones: tetraédrica (cuatro pares de electrones). Geometría molecular: tetraédrica (cero pares solitarios, cuatro pares de enlace).
    (d) Geometría de pares de electrones: lineal (dos dobles enlaces tratados como dos enlaces sencillos).
    Geometría molecular: lineal (cero pares solitarios, dos pares de enlace).
20. (a) Geometría de pares de electrones: triangular plana. Geometría molecular: triangular plana.



(b) Geometría de pares de electrones: triangular plana.
Geometría molecular: triangular plana.



(c) Geometría de pares de electrones: tetraédrica.
Geometría molecular: piramidal triangular.

(d) Geometría de pares de electrones: tetraédrica.
Geometría molecular: piramidal triangular.

22. (a) Geometría de pares de electrones: octaédrica.
Geometría molecular: octaédrica.

(b) Geometría de pares de electrones: bipiramidal triangular
Geometría molecular: balancín.

(c) Geometría de pares de electrones: bipiramidal triangular.
Geometría molecular: bipiramidal triangular.

(d) Geometría de pares de electrones: octaédrica.
Geometría molecular: cuadrada plana.

24. (a) 120° (b) 120° (c) 1 = 109.5°; 2 = 120° (d) 1 = 120°; 2 = 180°

26. (a) El SeF_4 forma una estructura que semeja un balancín. Un ángulo de enlace F—Se—F es de 120° y los otros dos son de 90°.
(b) 90° y 120°
(c) 90° y 180°

28. El NO_2^- tiene una geometría molecular angular con un ángulo de enlace de aproximadamente 120°. El par solitario, más "gordo", hace que el ángulo sea un poco menor que 120°.

El NO_2 tiene una geometría molecular similar a la del NO_2^-, pero como sólo hay un electrón en lugar de un par solitario en el N, el ángulo de enlace es más cercano a 120°.

30. La geometría alrededor del átomo central, C, del cloroformo es tetraédrica porque hay cuatro pares de electrones de enlace y no hay pares solitarios. Al no haber múltiples enlaces con el C y al ser tetraédrica la geometría, la hibridación sería sp^3.

32.

GeF_4	SeF_4
tetraédrica	de balancín
sp^3	dsp^3

XeF_4	$XeOF_4$
cuadrada plana	piramidal cuadrada
d^2sp^3	d^2sp^3

34. (a) El H_2O tiene los enlaces más polares por la gran diferencia de electronegatividad (1.4) entre el oxígeno y el hidrógeno.
(b) CO_2 y CCl_4
(c) El átomo de F tiene más carga negativa. El flúor es más electronegativo que el cloro.

36. (a) No polar
(b) $H^{\delta+}$ … F $\delta-$ F
(c) $Cl^{\delta-}$ … H H H $\delta+$
(d) No polar

38. (a) :F—Xe—F:

Geometría lineal
Mismo enlace en ambos lados
Los dipolos Xe—F se cancelan

(b) $\delta-$ S, H $\delta+$ H

Geometría flexionada
H—S El dipolo H—S no se cancela
Molécula polar

(c) Cl—C(H)(H)—Cl

Geometría tetraédrica

Los dos dipolos C—Cl y los dos C—H no se cancelan. Polar.

(d) H—C≡N:

Lineal. El momento dipolar de H—C y el de C—N no se cancelan. Polar.

48. (a) El átomo de carbono de en medio es quiral.
(b) No hay átomos quirales.
(c) El tercer carbono de izquierda a derecha es quiral.

50. (a) El segundo carbono de izquierda a derecha es quiral.
(b) No hay átomos quirales.
(c) El cuarto carbono de izquierda a derecha es quiral.

52. Una molécula es quiral si no puede superponerse a su imagen especular.

54. (a) La radiación UV promueve electrones de valencia a estados de energía más altos.

40.

Resumen de fuerzas intermoleculares

Interacción	Factores	Energía de interacción	Ejemplo
Ion-ion	Carga de los iones; tamaño de los iones	400–4000 kJ/mol	NaCl
Ion-dipolo	Carga del ion; momento dipolar	40–600 kJ/mol	NaCl en H_2O
Dipolo-dipolo	Momento dipolar	5–25 kJ/mol	H_2O
Dipolo-dipolo-inducido	Momento dipolar; polarizabilidad	2–10 kJ/mol	IBr en CS_2
De London (dipolo inducido)	Polarizabilidad	0.05–40 kJ/mol	Ciclohexano

42. La cera para automóvil consiste en moléculas que contienen principalmente átomos de carbono e hidrógeno. Las fuerzas intermoleculares presentes en la cera son de London (dipolos inducidos). El agua es polar y forma puentes de hidrógeno. No hay grupos polares en la cera que atraigan al agua. Un coche sucio contiene partículas de polvo y suciedad cargadas que atraen al agua, y es por ello que ésta no forma "perlas".

44. He < Ne < Ar < Kr < Xe < Rn. Los puntos de ebullición de los gases nobles siguen la tendencia según la cual, cuanto más grande es el átomo, más alto es el punto de ebullición. La razón es que las fuerzas intermoleculares que mantienen unidos los átomos de estos elementos en la fase líquida son fuerzas de London. Cuanto mayor es el átomo, mayores son esas fuerzas. En los átomos más grandes es más fácil desplazar los electrones exteriores (polarizar el átomo) porque están protegidos del núcleo más que los electrones externos de átomos más pequeños. Las fuerzas de London se deben a dipolos instantáneos que se inducen cuando los átomos o moléculas se juntan. Es más fácil inducir un dipolo en una nube de electrones más grande y "esponjada" que en una nube más pequeña y "dura".

46. El ciclohexano es un disolvente no polar que sólo exhibe fuerzas de London entre las moléculas. Otras sustancias se disolverán mejor en el ciclohexano si también son no polares y sólo exhiben fuerzas de London. El NaCl es un sólido iónico y es el tipo más polar de sustancia que existe (cargas totalmente separadas). El etanol (b) es una molécula polar que forma puentes de hidrógeno (dipolo-dipolo); y (c) es un hidrocarburo no polar como el ciclohexano, así que esperaríamos que el propano (C_3H_8) se disuelva fácilmente en el ciclohexano. El NaCl deberá ser el menos soluble.

(b) La radiación IR tiene una energía similar a la de los movimientos internos de las moléculas, como flexión, estiramiento y vibración. La espectroscopia de IR nos dice qué tan rígido es un enlace o qué tan fuerte, y esto puede proporcionar información acerca de la estructura de una molécula desconocida.

56. Como se aprecia en la figura 10.35, hay tres puntos en los pares C-G en los que se forman puentes de hidrógeno, mientras que en los pares A-T sólo hay dos. A medida que predomina el número de pares de bases C-G y disminuye el de pares A-T, el número de puentes de hidrógeno aumenta y el punto de fusión del DNA se eleva.

58. :Cl:—N(—O:)(=O:) ⟷ :Cl:—N(=O:)(—O:)

El átomo central es N en todas las estructuras de resonancia. Hay tres pares de enlace que rodean al átomo central, mismos que dan pie a una geometría de pares de electrones triangular plana. Los tres pares son de enlace, así que la geometría molecular es triangular plana. Los ángulos de enlace son de aproximadamente 120°.

59. (a) Ángulo 1 = 120°, ángulo 2 < 109.5°, ángulo 3 = 120°
(b) Enlace O—H
(c) Enlace C═O

61. (a) Ángulo 1 = aproximadamente 120°, ángulo 2 = 109.5°, ángulo 3 = aproximadamente 109.5°
(b) El enlace C═O es el más polar; N—H también es polar.

64. (a)

```
    H
    |
    C
   /|\
  H H H
```

(b)

```
    H
    |     ..
H — C — I :
    |     ..
    H
```

(c)

```
[     :O:     ]2−
       ‖
       C
     ..   ..
   :O     O:
     ..   ..
```

(d) $\ddot{O}$=C=$\ddot{O}$

66.

Molécula o ion	Gometría de pares de elec.	Geometría molecular	Hibridación del átomo de yodo
ICl_2^+	Tetraédrica	Angular	sp^3
I_3^-	Bipiramidal triangular	Lineal	dsp^3
ICl_3	Bipiramidal triangular	Forma de T	dsp^3
ICl_4^-	Octaédrica	Cuadrada plana	d^2sp^3
IO_4^-	Tetraédrica	Tetraédrica	sp^3
IF_4^+	Bipiramidal triangular	Balancín	dsp^3
IF_5	Octaédrica	Piramidal cuadrada	d^2sp^3
IF_6^+	Octaédrica	Octaédrica	d^2sp^3

68. (a) N (b) B (c) P (d) Br

70. 5 (2 a los pares solitarios del O en C=O; 2 a los pares solitarios del O en O—H; y 1 al H de O—H.

72. (a) Incorrecto
(b) Correcto
(c) Incorrecto
(d) Incorrecto

Capítulo 11

2. Plásticos, cauchos sintéticos, fibras sintéticas, fertilizantes y miles de productos de consumo más.
4. El índice de octano de una gasolina se determina comparando sus características de detonación en un motor de prueba de un cilindro con las de mezclas de heptano y 2,2,4-trimetilpentano.
6. El gas de síntesis es una mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno que se produce por la reacción de hulla pulverizada con vapor de agua. El gas de síntesis puede servir para producir metanol, que a su vez puede servir como materia prima para la síntesis de otras sustancias.
8. Las gasolinas oxigenadas son mezclas de gasolina con compuestos orgánicos que contienen oxígeno (como MTBE). Las gasolinas reformuladas son gasolinas oxigenadas que contienen un menor porcentaje de hidrocarburos aromáticos y son menos volátiles. Ambas arden de forma más completa que la gasolina ordinaria y se espera que reduzcan las emisiones de monóxido de carbono en las áreas urbanas. Se están produciendo oxigenados según lo prescrito en las enmiendas de 1990 a la Ley del Aire Limpio y para reducir la contaminación del aire en general.
10. Puede haber índices de octano de más de 100 y de menos de cero porque el método para determinar los índices es relativamente antiguo. Se han inventado combustibles mejores que el 2,2,4-trimetilpentano desde que se desarrolló el método. Los combustibles que causan más detonaciones que el heptano puro deben recibir índices menores que cero.
12. El proceso Mobil de metanol a gasolina se puede describir con las siguientes ecuaciones químicas:
$2CH_3OH \longrightarrow (CH_3)_2O + H_2O$
$2(CH_3)_2O \longrightarrow 2C_2H_4 + 2\,H_2O$
$C_2H_4 \rightarrow$ mezcla de hidrocarburos en el intervalo C_5–C_{12}
Todas las reacciones usan el catalizador de zeolita Zsm-5.
14. Casi todos los compuestos útiles que se obtienen de la hulla son hidrocarburos aromáticos. El petróleo crudo es una mezcla compleja de alcanos, cicloalcanos, alquenos e hidrocarburos aromáticos.
16. Los ésteres tienen puntos de ebullición más bajos que los ácidos carboxílicos porque no forman puentes de hidrógeno.
18. Todas las reacciones de polimerización por condensación implican una reacción química en la que dos moléculas reaccionan eliminando una molécula pequeña como la de agua.
20. El poli-*cis*-isopreno es elástico y gomoso; el poli-*trans*-isopreno es duro y quebradizo.
22. Recolección, clasificación, recuperación y uso final son las cuatro condiciones que deben satisfacerse para reciclar con éxito desechos sólidos.
24. (a) Aproximadamente 30 a 200 °C
(b) 55
(c) No. Aunque el isooctano arde suavemente en un motor, la gasolina se formula con aditivos adicionales que mantienen limpio el motor y extienden su vida.
26. Las gasolinas contienen moléculas en la fase líquida que fácilmente pueden vencer las fuerzas intermoleculares y escapar hacia la fase gaseosa. Por ello, la presión de vapor de la gasolina es muy alta y la gasolina se considera volátil.
28.

```
          CH3
          |
    CH3 — C — O — CH3
          |
          CH3
```

30. En la gasificación de hulla antigua, 1 mol de carbono pulverizado reacciona con vapor de agua para formar monóxido de carbono e hidrógeno. El proceso es endotérmico y requiere 131 kJ/mol de carbono. El monóxido de carbono y el hidrógeno pueden reaccionar exotérmicamente con el oxígeno produciendo −566 kJ/mol de CO y −242 kJ/mol de H_2. El calor total producido es mayor que el requerido para quemar la hulla. En la gasificación de hulla moderna, el carbono se mezcla con vapor de agua y un catalizador para producir metano, que luego se quema para liberar 802 kJ/mol.
32. Entre las fuentes de CO_2 están la respiración humana y la quema de combustibles fósiles. Las plantas retiran CO_2 en la fotosíntesis, y además se disuelve CO_2 en la lluvia y los océanos. Entra dos veces más CO_2 en la atmósfera del que sale de ella.

34. (a) propanol $CH_3CH_2CH_2OH$ (b) 2-propanol CH_3CHCH_3 (con OH en el C central) (c) $H_3C-C(CH_3)_2-OH$

36. (a) $CH_3C(OH)(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (b) $HOCH_2CH(CH_3)CH(CH_3)CH_3$
(c) $CH_3CH(OH)CH_2CH(CH_3)CH_3$ (d) $CH_3CH(CH_3)CH(OH)CH_2CH_3$
(e) $CH_3C(CH_3)(OH)CH_3$ (f) $CH_3CH(OH)CH_3$

38. (a) CH_3CHO y $CH_3C(=O)-OH$
(b) $CH_3CH_2CH_2CHO$ y $CH_3CH_2CH_2C(=O)-OH$

40. (a) $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$
(b) $CH_3CH_2CH(OH)CH_2CH_3$
(c) $CH_3CH_2CH(CH_3)CH_2OH$

42. Un método para producir metanol consiste en calentar una madera dura en ausencia de aire, de ahí el nombre de alcohol de madera. El etanol se produce principalmente por fermentación de carbohidratos de plantas, de ahí el nombre de alcohol de grano.

44. Muchos sistemas biológicos requieren grupos hidroxilo para aumentar la solubilidad en agua gracias a puentes de hidrógeno.

46. (a) $CH_3C(=O)-O-CH_2CH_3$ (b) $CH_3CH_2C(=O)-O-CH_2CH_2CH_3$
(c) $CH_3CH_2C(=O)-O-CH_3$

48. (a) CH_3OH y CH_3CH_2COOH
(b) $HCOOH$ y CH_3CH_2OH
(c) CH_3COOH y CH_3CH_2OH

50. El polietileno, el poliestireno y los policarbonatos son ejemplos de termoplásticos. Los termoplásticos sufren un cambio reversible con la temperatura: al calentarse, se ablandan, pero se endurecen al enfriarse.

52. (a) $\left(-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\right)_n$ (b) $\left(-CCl_2-CH_2-\right)_n$
(c) $\left(-CH_2-CH(OC(=O)CH_3)-\right)_n$

54. $\left(-CH_2-C(H)(C(=O)-O-CH_3)-\right)_n$

56. Poliisopreno. El caucho natural es poli-*cis*-isopreno.

58. Alcoholes y ácidos carboxílicos.

60. Las diaminas reaccionan con ácidos dicarboxílicos para formar poliamidas. El nylon es una poliamida típica.

62. Las proteínas contienen muchos monómeros distintos, mientras que las poliamidas contienen un solo monómero que se repite.

64. $H_2C=CH(CN)$ (H, H en un carbono; H, CN en el otro)

66. $\left(-NH-C_6H_4-NHC(=O)-C_6H_4-C(=O)-\right)_n$

68. La quema de plástico puede dar pie a la producción de compuestos orgánicos clorados que podrían ser tóxicos o carcinogénicos.

70. Proteínas

72. $H_2N-CH(CH_3)C(=O)NHCH_2C(=O)NHCH(CH_2C_6H_5)C(=O)OH$

74. α-D glucosa está a la izquierda; β-D glucosa está a la derecha.

76. Amilopectina

78. El glucógeno se almacena en el hígado y los músculos y proporciona glucosa para generar energía. La celulosa también consiste en unidades de β-glucosa pero todas están en la forma de anillo b. Los seres humanos no cuentan con la enzima necesaria para romper los enlaces β-1,4; las vacas sí tienen esta enzima.

80. El etanol tiene un grupo funcional alcohol que le permite formar puentes de hidrógeno con el agua. El extremo de hidrocarburo es lo bastante corto como para no interferir estos enlaces. El decanol tiene un grupo funcional alcohol que le permite formar puentes de hidrógeno con el agua, pero el extremo de hidrocarburo es tan largo que el agua no puede rodear fácilmente a la molécula.

82. Las moléculas de caucho se vulcanizan por adición de azufre. Cadenas cortas de átomos de azufre vinculan las cadenas poliméricas.

86. (a) $2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18\ H_2O$
(b) 1.6×10^3 L

88. En el glucógeno las cadenas de α-glucosa están muy ramificadas; en la celulosa todas las unidades de glucosa están en la forma β-ramificada que podría facilitar el empacado de las moléculas.

90. $CH_3CH_2C(=O)OC(=O)CH_2CH_3$ $CH_3CH_2C(=O)OH$

92. $CH_3CH_2C(=O)OH$ rodeado por puentes de hidrógeno (líneas punteadas) con $CH_3CH_2C(=O)OH$, $HOC(=O)CH_2CH_3$, $HOC(=O)CH_2CH_3$, $HOC(=O)CH_2CH_3$ y $CH_3CH_2C(=O)OH$ (O=C(OH)CH₂CH₃)

$$\begin{array}{c} HOCH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \vdots \qquad H \\ \vdots \qquad | \\ CH_3CH_2CH_2CH_2OH\text{---}OCH_2CH_2CH_2CH_3 \\ \vdots \\ HOCH_2CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

El ácido propanoico debería tener un punto de ebullición más alto que el 1-butanol porque hay más puentes de hidrógeno entre las moléculas del ácido que entre las del alcohol.

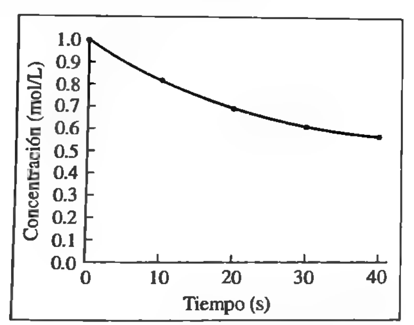
94. $CH_3C{\equiv}CH$

96. OH — HO—P=O — OCH₂ (anillo con O; C—OH, H; H H; C—C; O, H) — P=O — O—CH₂ (anillo con O; C—OH, H; H H; C—C; OH, H)

Capítulo 12

14. (d) el azúcar pulverizada por su elevada área total; sin embargo, las partículas de azúcar pulverizada se recubren para evitar que se peguen entre sí, y el recubrimiento no se disuelve. Esto produce una suspensión turbia, y aparentemente el azúcar granulada se disuelve más rápidamente.

16.



(a) La rapidez de cambio disminuye porque la concentración de los reactivos está bajando.

Rapidez de cambio [A] (mol/L-s)	Intervalo de tiempo (s)
-1.67×10^{-2}	0–10
-1.19×10^{-2}	10–20
-8.9×10^{-3}	20–30
-7.0×10^{-3}	30–40

A medida que la reacción avanza, los reactivos se convierten en productos. Esto implica que cada vez hay menos partículas de reactivos disponibles para reaccionar y la rapidez baja.

(b) La rapidez de cambio de [B] es el doble de la de [A] porque se forman dos moléculas de B por cada molécula de A que reacciona. La rapidez de cambio de [B] durante el intervalo de 10 s a 20 s es $+2.38 \times 10^{-2}$ mol/L, porque se está formando B al consumirse A.

18. 1.5 veces. Corte el aluminio en trozos muy pequeños.

19. La rapidez aumenta en un factor de 9 cuando se triplica la concentración de A.
La rapidez disminuye en un factor de 4 cuando se reduce a la mitad la concentración de A.

21. (a) rapidez = $k[NO_2]^2$
(b) La rapidez disminuiría en un factor de 4.
(c) La rapidez no cambiaría.

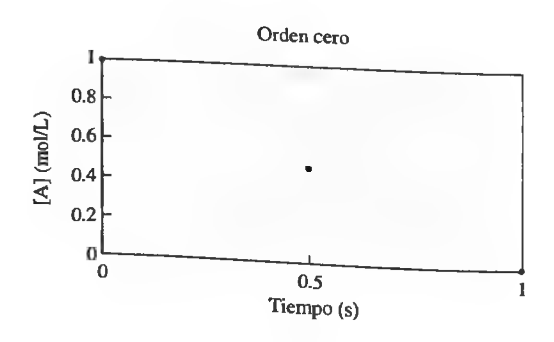
23. (a) De primer orden en A, de segundo orden en B.
(b) De primer orden en A y B.
(c) De primer orden en A.
(d) De tercer orden en A, de primer orden en B.

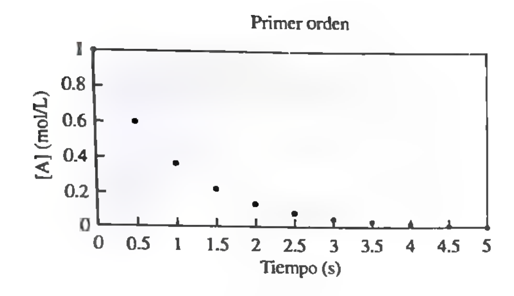
25. (a) rapidez = 9.0×10^{-4} mol/L · h
(b) rapidez = 1.8×10^{-3} mol/L · h
(c) rapidez = 3.6×10^{-3} mol/L · h
Al aumentar la concentración inicial, la rapidez de desaparición de $Pt(NH_3)_2Cl_2$ aumenta. Al aumentar la rapidez de desaparición de $Pt(NH_3)_2Cl_2$, aumenta igualmente la rapidez de formación de Cl^-. La ley de rapidez dice que la rapidez es directamente proporcional a la concentración de $Pt(NH_3)_2Cl_2$, lo que concuerda con el resultado calculado.

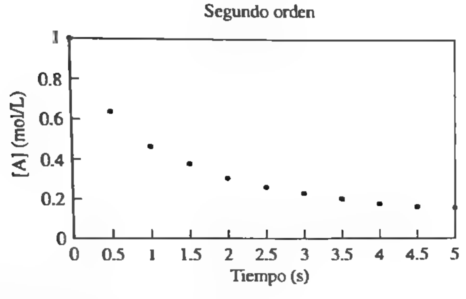
27. (a) rapidez = k [CO] $[NO_2]$
(b) De primer orden respecto a ambos reactivos.
(c) k = 4.2×10^8 L/mol · h

29. (a) rapidez = k $[CH_3COCH_3]$ $[H_3O^+]$
(b) k = 4×10^{-3} L/mol · s
(c) rapidez = 2×10^{-5} mol/L · s

31. Vea las gráficas. Observe que la reacción de orden cero termina después de 1 s. Las gráficas difieren de las de la figura 12.5 en que hay diferentes cantidades en los ejes *y*, y la escala de tiempo es diferente.







34. (a) no elemental
(b) bimolecular y elemental
(c) no elemental
(d) unimolecular y elemental
(e) no elemental; el HCl debe disolverse primero y luego ionizarse.
(f) bimolecular y elemental
(g) unimolecular y elemental
(h) no elemental
(i) bimolecular y elemental
36. $E_a = 19$ kJ/mol; 1.8 veces
38. 10.7 veces
40. La energía de activación es menor cuando $A + B \longrightarrow C + D$. Por tanto, la reacción es exotérmica en la dirección en que está escrita.
42. Paso 1: $NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow FNO_2(g) + F(g)$
Paso 2: $NO_2(g) + F(g) \longrightarrow FNO_2(g)$

$$2\ NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow FNO_2(g)$$

El paso 1 determina la rapidez porque es el paso más lento.
44. (a) verdadero (b) falso (c) falso (d) falso
46. (a) $H_3O^+(ac)$ es el catalizador homogéneo.
(b) No hay catalizador.
(c) Pt(s) es el catalizador heterogéneo.
(d) No hay catalizador
48. $\dfrac{k'}{k} = e^{(E_a - E_a')/RT}$
49. 26 veces mayor
51. Ver el glosario (después de los apéndices) o un diccionario
52. 30 veces
54. Los catalizadores incrementan la rapidez de las reacciones. Al permitir que algunas reacciones avancen con suficiente rapidez a temperaturas relativamente bajas, los catalizadores reducen la cantidad de combustible necesaria para mantener temperaturas elevadas, y por ende el costo de los productos. En otros casos (como el proceso Haber-Bosch. sección 13.8), un catalizador permite que una reacción ocurra a una temperatura en la que favorece a los productos.
57. Metales de transición; reacciones de oxidación-reducción. Puesto que los iones de metales de transición suelen tener varios estados de oxidación comunes, pueden participar fácilmente en reacciones de oxidación-reducción.
58. $CFCl_3$
CF_2Cl_2
CF_3Cl
60. Hasta cierto punto, pero como se requieren fotones para producir átomos de Cl a partir de los CFC el enrarecimiento del ozono es mucho mayor cuando hay luz solar.
62. La cinética es importante porque estudia la rapidez de las reacciones que destruyen el ozono. Esto, combinado con un conocimiento de los mecanismos de esas reacciones, nos permite predecir el grado de enrarecimiento del ozono.
64. (a) $\Delta G° = -86.46$ kJ
(b) $\Delta G°(CH_3OH) = -702.35$ kJ; $\Delta G°(CO) = -257.191$ kJ; $\Delta G°(CH_3COOH) = -873.1$ kJ
(c) $CH_3OH(\ell)$, CO(g) y CH_3COOH son termodinámicamente inestables respecto a la oxidación; por tanto, para existir deben ser cinéticamente estables. El CO_2 y el H_2O son termodinámicamente estables.
(d) Una sustancia puede ser termodinámicamente inestable pero sus reacciones podrían ser tan letas que la sustancia no cambia.
(e)
3×10^9 kg CH_3OH/año
5×10^{10} kg CO
1×10^9 kg CH_3COOH/año
1.3×10^{18} kg H_2O
2×10^{17} kg CO_2
(f) $\Delta G° = -130.4$ kJ
65. rapidez = k $[H_2][NO]^2$
67. (a) La reacción es de primer orden respecto a los tres reactivos.
(b) $HCrO_4^- + H_3O^+ \longrightarrow$ ~~H_2CrO_4~~ $+ H_2O$
~~H_2CrO_4~~ $+ H_2O_2 \longrightarrow$ ~~H_2CrO_5~~ $+ H_2O$
~~H_2CrO_5~~ $+ H_2O_2 \longrightarrow H_2CrO_5 + 2H_2O$

$$HCrO_4^- + H_3O^+ + 2H_2O_2 \longrightarrow CrO_5 + 4H_2O$$

68. La reacción es de primer orden respecto a $Pt(NH_3)_2Cl_2$ (vea la práctica de resolución de problemas 12.3, (⇐ pág. 521). Al bajar $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, la rapidez disminuye. La concentración de Cl^- aumenta porque C^- es un producto de la reacción.
70. Los catalizadores aceleran muchas reacciones. Esto forma productos con mayor rapidez y a temperaturas más bajas, y así reduce los costos y baja los precios de los productos terminados.
72. La curva A representa H_2O; la curva B representa O_2; la curva C representa H_2O_2.
74. Imagen (a)
76. Rapidez = $k[A]^2[B][C]^2$

Capítulo 13

9. 0 °C. El sistema es dinámico porque continuamente se están intercambiando moléculas de H_2O entre las fases sólida y líquida.

Podría demostrar esto marcando el agua líquida con ^{18}O, un isótopo de oxígeno; se encontraría algo de ^{18}O en el hielo.

11. Véase las gráficas abajo.

13. (a) $K = \frac{[H_2O]^2[O_2]}{[H_2O_2]^2}$ (b) $K = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]}$

    (c) $K = [CO]^2$ (d) $K = \frac{[H_2S]}{[H_2]}$

15. (a) $K = [Cl_2]$ (b) $K = \frac{[Cu^{2+}][Cl^-]^4}{[CuCl_4^{2-}]}$

    (c) $K = \frac{[CO_2][H_2]}{[CO][H_2O]}$ (d) $K = \frac{[Mn^{2+}][Cl_2]}{[H_3O^+]^4[Cl^-]^2}$

17. La reacción podría favorecer a los productos pero es cinéticamente lenta. Una buena parte del azufre no está en contacto directo con el oxígeno del aire.

19. La relación sería (c) $K^3 = K'$

21. $K = 0.40$

23. (a) $K = 1.4$
    (b) $K = 0.5$
    (c) $K = 1 \times 10^2$

Esta afirmación es falsa. El valor de la constante de equilibrio depende de la estequiometría. A menos que la suma de los coeficientes de los reactivos y productos dé el mismo total, el valor dependerá de las concentraciones en el equilibrio.

25. $K = 1.2$

27. $K = 0.025$

29. K = 0.080

30. Favorece más a los reactivos

    $2\,NH_3(g) \rightleftharpoons N_2(g) + 3H_2(g)$
    $K = 2.86 \times 10^{-9}$ Favorece a los reactivos

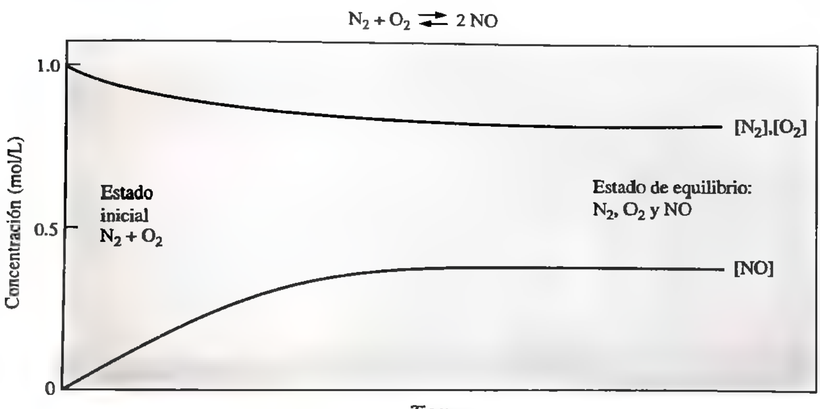
    $2\,NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$
    $K = 1.7 \times 10^2$ Favorece a los productos

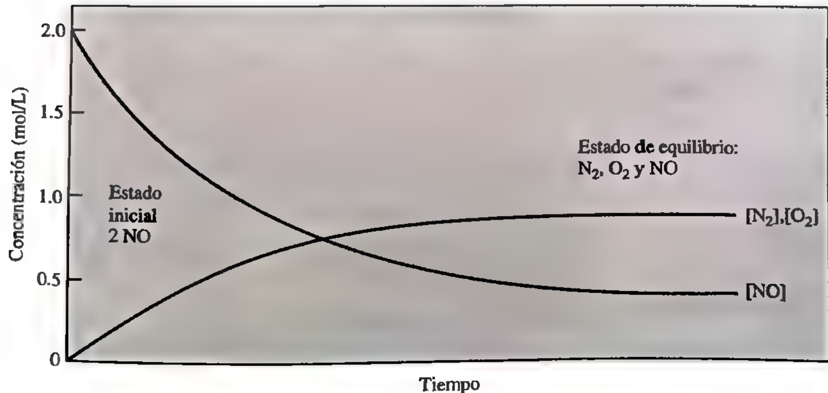
    $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$
    $K = 5.88 \times 10^2$ Favorece a los productos

    $NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_2O(\ell)$
    $K = 5.56 \times 10^4$ Favorece a los productos

    $HCO_3^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac)$
    $K = 2.38 \times 10^6$ Favorece a los productos

    Favorece más a los productos





32. (a) Butano $\rightleftarrows$ 2-metilpropano

	Butano	2-metilpropano
inicial	.1	.1
cambio	$-x$	$+x$
equilibrio	$.1 - x$	$0.1 + x$

(b) $\dfrac{(0.1 + x)}{(.1 - x)} = 2.5$; $x = 0.043$

(c) [butano] = 0.010 M
[2-metilpropano] = 0.024 M

34. 3.4 g

36. $K = 1.0 \times 10^{-14} = [H^+][OH^-]$; $K = (1 + x)^2$; cuadrática
$K = 1.8 \times 10^{-5} = [CH_3COO^-][H^+]/[CH_3COOH]$; $K = (1 + x)^2/(1 - x)$; cuadrática
$K = 3.5 \times 10^8 = [NH_3]^2/[N_2][H_2]^3$; $K = (1 + 2x)^3/(1 - x)(1 - 3x)^3$; cúbica
$K = 7 \times 10^{56} = [O_2]^3/[O_3]^2$; $K = \left(1 + \frac{3}{2}x\right)^3/(1 - x)^2$; cúbica
$K = 1.7 \times 10^2 = [N_2O_4]/[NO_2]^2$; $K = \left(1 + \frac{1}{2}x\right)/(1 - x)^2$; cuadrática
$K = 5.6 \times 10^3 = [HCO_2H]/[HCO_2^-][H^+]$; $= K = (1 + x)/(1 - x)^2$; cuadrática
$K = 6.7 \times 10^{15} = 1/[Ag^+][I^-]$; $K = 1/(1 - x)^2$; cuadrática
Las ecuaciones 1a., 2a., 5a., 6a. y 7a. pueden resolverse empleando la fórmula cuadrática. Para las reacciones 3a. y 4a., x es muy cercana a 1 porque la constante de equilibrio es muy grande y la reacción es completa; en el equilibrio la concentración de O_2 es 2.5 M. Para la tercera reacción se necesita la fórmula para las raíces de una ecuación cúbica.

38. [Br] = .28 M
[Cl] = 0.058 M
[F] = 1.4 M
[H] = 1.8×10^{-5} M
[I] = 0.91 M
[N] = 3×10^{-14} M
[O] = 4.0×10^{-6} M
Con base en estos resultados, el flúor tiene la energía de disociación de enlaces más baja.

40. (b) $[N_2O_4]$ disminuirá. La reacción es endotérmica. Elevar T desplazará el equilibrio en la dirección endotérmica.

42. (a) no hay cambio
(b) desplazamiento a la izquierda
(c) desplazamiento a la izquierda

44. (a) desplazamiento a la izquierda
(b) desplazamiento a la izquierda
(c) desplazamiento a la derecha

46. No hay cambio

48. (a) falso
(b) falso
(c) verdadero; puesto que $\Delta G° = -RT \ln K_{th}$, y $\ln(1) = 0$.
(d) verdadero; puesto que $\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S° = 0$.
(e) verdadero

50. (a) $CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$
$\Delta G° = -800.8$ kJ
(b) $C_6H_6(\ell) + 15/2\ O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 3H_2O(g)$
$\Delta G° = -3176.4$ kJ
(c) $K = 6 \times 10^{35}$
$CH_3OH(\ell) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$
$\Delta G° = -685.2$ kJ

Todas las reacciones favorecen a los productos pero la termodinámica no indica la rapidez de estas reacciones.

---

52. Hojas del cálculo para (a y b)

	S(s)	O2(g)	SO2(g)	Reacción
Delta Hf (J)	0	0	−296830	−296830 Exotérmica
S-std (J)	31.8	205.138	248.22	11.282
Delta Gf (J)	0	0	−300194	−300194

T (K)	DelH - T*DelS = DelG	K
298	−300192	4.18E + 52
300	−300215	1.88E + 52
400	−301343	2.25E + 39
500	−302471	3.98E + 31
600	−303599	2.7E + 26
700	−304727	5.49E + 22
800	−305856	9.35E + 19
900	−306984	6.57E + 17
1000	−308112	1.24E + 16

	2 SO2(g)	O2(g)	2 SO3(g)	Reacción
Delta Hf (J)	−296830	0	−395720	−197780 Exotérmica
S-std (J)	248.22	205.138	256.76	−188.058
Delta Gf (J)	−300194	0	−371060	−141732

T (K)	DelH − T*DelS = DelG	K
298	−141739	7.01E + 24
300	−141363	4.11E + 24
400	−122557	1.01E + 16
500	−103571	6.91E + 10

600	−84945.2	24854422
700	−66139.4	86210.62
800	−47333.6	1232.193
900	−28527.8	45.2658
1000	−9722	3.219908

		SO3(g)	H2O(l)	H2SO4(l)	Reacción	
Delta Hf (J)		−395720	−285830	−813898	−132439	Exotérmica
S-std (J)		256.76	69.71	156.904	−169.566	
Delta Gf (J)		−371060	−237129	−690.003	607499	
T (K)		DelH − T*DelS = DelG		K		
	298	−81908.3		2.28E + 14		
	300	−81569.2		1.6E + 14		
	400	−64612.6		2.74E + 08		
	500	−47656		95228.69		
	600	−30699.4		470.6702		
	700	−13742.8		10.60565		
	800	3213.8		0.616812		
	900	20170.4		0.067499		
	1000	37127		0.011498		

(c) Todas son exotérmicas. (d) La entropía sólo aumenta en la primera reacción.
(e) La constante de equilibrio disminuye al aumentar la temperatura, para las tres reacciones (todas son exotérmicas); a temperaturas de más de 1000 K la segunda reacción no formará mucho producto.

55. Observaría un equilibrio dinámico; moléculas de NO_2 se estarían uniendo para formar N_2O_4 y moléculas de N_2O_4 se estarían disociando para formar NO_2. Todo esto estaría sucediendo con gran celeridad; las moléculas se mueven a cientos de metros por segundo. Las moléculas se mueven más rápidamente a la temperatura más alta y hay más moléculas de NO_2 que de N_2O_4.
57. (b), (c) y (d) tienen constantes de equilibrio dentro del intervalo especificado, y (e) podría estar dentro del intervalo.
59. El diagrama (d) tiene $K = 0.44$; diagrama (b) tiene $K = 4.0$; diagrama (c) tiene $K = 36$.
61. Puesto que el equilibrio es un proceso dinámico, no estático, hay una interacción continua entre la solución y el sólido. Un equilibrio que no se indica explícitamente, pero que debe estar ocurriendo, es la disociación de ácido benzoico,
$C_6H_5COOH + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5COO^- + H_3O^+$
Este equilibrio implica que el ácido benzoico está interactuando continuamente con el agua. Si se añade D_2O al agua, algo de D acabará en el ácido benzoico, tanto en el disuelto como en el sólido.
63. La idea de equilibrio dinámico implica que todo el tiempo están reaccionando moléculas de los reactivos y productos, aunque el efecto neto sea que no hay cambio en las concentraciones globales de las especies. Éste ha sido un tema importante del capítulo. Por tanto, una molécula de $O_2N^*—N^*O_2$ se disociará para formar dos moléculas de N^*O_2 poco tiempo después de introducirse en el sistema. Luego, una molécula de N^*O_2 y una de NO_2 pueden combinarse para formar $O_2N^*—NO_2$.

Capítulo 14

2. Las condiciones TPE son 0 °C y 1 atm. TPE significa temperatura y presión estándar.
4. La presión es la fuerza por unidad de área que un gas ejerce sobre cualquier superficie con la que está en contacto.
6. La ley de Dalton de las presiones parciales dice que la presión total ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los gases individuales de la mezcla. La fracción molar del O_2 es 0.22. La presión parcial del O_2 es de 158 mm Hg.
8. A presiones altas el volumen en el que pueden moverse las moléculas de gas es mucho menor, y el volumen ocupado por las moléculas, relativo al volumen en el que se mueven, ya no es insignificante; esto viola la teoría cinético-molecular. A temperaturas más bajas la energía cinética media de las moléculas se reduce hasta un punto en el que es comparable con la energía potencial resultado de las fuerzas de atracción de las moléculas; esto causa una reducción en la presión observada.
10. (a) 0.947 atm
(b) 950 mm Hg
(c) 542 mm Hg
(d) 98.6 kPa
(e) 6.91 atm
12. 14.1 m
14. La presión atmosférica estándar empuja 34 pies de agua. Las bombas modernas que suben agua de mayores profundidades utilizan aire comprimido para elevar la presión externa del agua.
16. Los principales papeles que desempeñan el nitrógeno y el oxígeno pueden resumirse en la siguiente lista de reacciones que ocurren en la atmósfera. (En muchas de las reacciones intervienen el nitrógeno y el oxígeno simultáneamente; no se muestran todas las reacciones que ocurren en la atmósfera.)
$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO(g)$
$NH_3(g) + HNO_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(s)$

$NO_3(g) + NO_2(g) \longrightarrow N_2O_5(g)$

$N_2O_5(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2HNO_3(g)$

$NO_2(g) + O_3(g) \longrightarrow NO_3(g) + O_2(g)$

$4NO_2(g) + 2H_2O(g) + O_2(g) \longrightarrow 4HNO_3(g)$

$2\ NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\ NO_2(g)$

$2NO_2(g) + 2H_2O(g) \longrightarrow HNO_3(g) + HNO_2(g)$

$O_3(g) + hv \longrightarrow O_2(g) + O(g)$

$O(g) + H_2O(g) \longrightarrow 2OH(g)$

$NO_2(g) + OH(g) \longrightarrow HNO_3(g)$

$NO_2(g) + NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$

18.

Nitrógeno	7.8084×10^5 ppm	7.8084×10^8 ppm
Oxígeno	2.098×10^5 ppm	2.098×10^8 ppm
Argón	9.34×10^3 ppm	9.34×10^6 ppm
Dióxido de carbono	3.30×10^2 ppm	3.30×10^5 ppm
Neón	18.2	1.82×10^4 ppm
Hidrógeno	10 ppm	1.0×10^4 ppm
Helio	5.2 ppm	5.2×10^3 ppm
Metano	2 ppm	2.0×10^3 ppm
Kriptón	1 ppm	1000 ppm
Monóxido de carbo	0.1 ppm	1.0×10^2 ppm
Xenón	8.0×10^{-2} ppm	80 ppm
Ozono	2.0×10^{-2} ppm	20 ppm
Amonio	1.0×10^{-2} ppm	10 ppm
Dióxido de nitróge.	1.0×10^{-3} ppm	1 ppm
Dióxido de azufre	2.0×10^{-4} ppm	0.2 ppm

El dióxido de azufre está presente en una concentración de menos de 1 ppmm. El kriptón, monóxido de carbono, xenón, ozono, amoniaco y dióxido de nitrógeno están presentes en concentraciones entre 1 ppmm y 1 ppm. El nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono, neón, hidrógeno, helio y metano están presentes en concentraciones mayores que 1 ppm.

20. (a) Se queman 7.75×10^7 toneladas métricas de S, y producen 1.55×10^8 toneladas métricas de SO_2 (si $\frac{1}{8}S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$).
(b) Hay 2.12×10^6 ton de SO_2 actualmente en la atmósfera

22. (a) La energía cinética media por molécula de CO_2 sería igual a la de H_2 porque los matraces están a la misma temperatura.
(b) La velocidad molecular media del CO_2 deberá ser menor, porque sus moléculas son más pesadas que las de H_2.
(c) El número de moléculas de CO_2 debe ser mayor porque la presión es mayor pero la temperatura y los volúmenes son iguales.

24. velocidad más baja $SOCl_2 < Cl_2O < Cl_2 < SO_2$ velocidad más alta

26. 4.2×10^{-5} mol de CO

28. 154 mm de Hg

30. $P_2 = 172$ mm de Hg

32. 26 mL

34. 177 **K** o -96 °C

36. 4.00 atm

38. 501 mL

40. 0.51 atm

42. La opción (c) contiene el número más bajo de moléculas; la opción (d) contiene el mayor número de moléculas.

44. 1.88 L CO_2 (Unos 2 L serían apropiados para dos hogazas de pan francés.)

46. 10.4 L, 10.4 L

48. 2.7×10^{-2} atm

50. 148 g/mol

52. (a) $C_8H_{18}(\ell) + 25/2\ O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9\ H_2O(g)$
(b) 1.4×10^3 L de CO_2

54. -209 °C

56. 0.90 g

58. 3.7×10^{-7} g/mL

60. (a) 154 mm Hg
(b) fracción molar del $N_2 = 0.78$
fracción molar del $O_2 = 0.21$
fracción molar del $Ar = 0.01$
fracción molar del $CO_2 = 2.7 \times 10^{-4}$
fracción molar del $H_2O = 5.4 \times 10^{-3}$
(c) necesita datos de % por volumen

62. (a) 29 g/mol
(b) fracción molar del $N_2 = 0.83$
fracción molar del $O_2 = 0.17$

64. fracción molar del $H_2O = 3.3 \times 10^{-2}$

66. 1 mol de agua líquida ocupa 18.02 mL
1 mol de vapor de agua ocuparía 22.4 L
El vapor de agua no puede estar a TPE porque TPE se define como una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm.

68. A presión alta, los valores de PV/RT menores que el ideal (< 1) se deben principalmente a las atracciones intermoleculares. Las moléculas de gas están lo bastante cercanas como para que tales atracciones se vuelvan significativas.

70. Oxígeno y nitrógeno. El oxígeno se puede usar en la fabricación de acero y en la propulsión de cohetes. El nitrógeno líquido puede usarse en criocirugía y en sus formas combinadas es un nutrimento vegetal.

72. (a) No se proporciona suficiente información.
(b) 650 L

74. Cuando dos radicales metilo reaccionan, el producto es etano.

76. (a) $O + O_2 \longrightarrow O_3$ (b) $O_3 + h\nu \longrightarrow O_2 + O$
(c) $O + SO_2 \longrightarrow SO_3$ (d) $H_2O + h\nu \longrightarrow OH + H$
(e) $NO_2 + NO_2 \longrightarrow N_2O_4$

78. $\cdot OH + CO \longrightarrow HCO_2 \cdot \longrightarrow HOO \cdot + CO_2$
$6\ CO_2 + 6\ H_2O + 2880\ KJ \longrightarrow C_6H_{12}O_6 + 6\ O_2$
fotosíntesis

80. La molécula CF_4 no tiene enlaces carbono-cloro. Estos enlaces son susceptibles a la fotodisociación. La atracción entre los átomos de carbono y flúor es mucho mayor que aquella entre los átomos de carbono y cloro. Por ello, los enlaces carbono-flúor no son susceptibles a la fotodisociación.

82. Un contaminante del aire es una sustancia que degrada la calidad del aire. La Naturaleza (cenizas volcánicas, mercurio, vegetación en descomposición) y el hombre (automóviles, plantas eléctricas) contaminan el aire. La contaminación atmosférica puede causar ardor en los ojos, tos, daños a la vegetación y destrucción de monumentos.

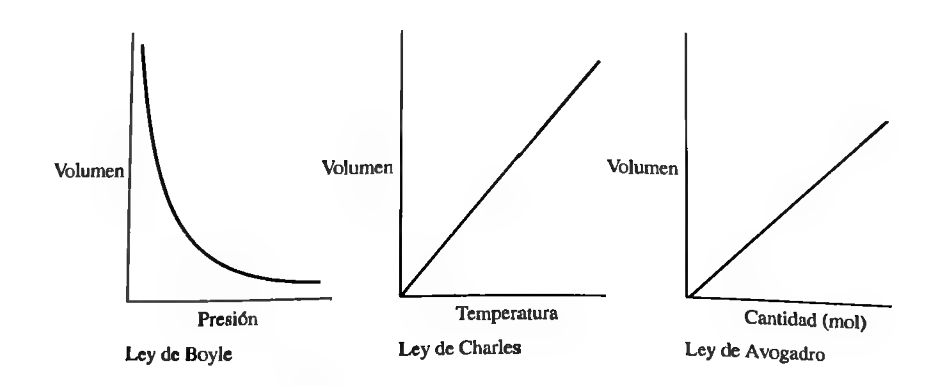
84. La adsorción es un proceso en el que algo se adhiere firmemente a una superficie por atracción, mientras que la absorción es la acción de introducir en el grueso de un sólido o líquido.
86. 1.625×10^9 toneladas métricas de hulla, 2 millones de horas
88. $NO_2(g) + h\nu \longrightarrow NO(g) + O(g)$
No todos los fotones de luz tienen la energía necesaria para causar reacciones químicas.
90. Dióxido de azufre. Hulla y petróleo.
$SO_2 + H_2O \longrightarrow H_2SO_3$
92. La reacción entre nitrógeno y oxígeno con suficiente energía forma monóxido de nitrógeno. Ambas reacciones requieren alta presión y bajas temperaturas.
94. En la troposfera el ozono es dañino porque es un componente del esmog fotoquímico y puede descomponer plásticos y caucho. En la estratosfera el ozono es benéfico porque nos protege de la radiación UV.
96. % Rendimiento = 73.6
98. $H_2S + O_3 \longrightarrow SO_2 + H_2O$; entonces $SO_2 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow SO_3$; entonces $SO_3 + H_2O \longrightarrow H_2SO_4$
Usando la ley de Hess: $H_2S + O_3 + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow H_2SO_4$
2.84×10^8 toneladas métricas de H_2SO_4
100. (a)
102. (ver abajo)
104. La reacción (c); el volumen aumentó en un factor de 1.5; por tanto, el número de moles de gas también debe aumentar en ese factor
106. (a) 41.9 g/mol
(b) CH_2; C_3H_6
(c)

```
     H   H   H            H     H
     |   |   |             \   /
  H—C—C=C—H                C
     |                     / \
     H               H    /   \    H
                      \  /     \  /
                       C———————C
                      /         \
                     H           H
```

108. El globo no está defectuoso. El aire más frío afuera de la tienda redujo la energía cinética de los átomos de helio y están chocando con el interior del globo con menos fuerza. Es por ello que el globo se encogió.

Capítulo 15

2. Los conceptos de la teoría cinético-molecular que aplican a los líquidos son:
   - Las moléculas de un líquido se mueven aleatoriamente: a diversas velocidades y en todas las direcciones posibles.
   - La energía cinética media de las moléculas de un líquido es proporcional a la temperatura absoluta.
4. La presión de vapor de equilibrio podría medirse conectando un barómetro de mercurio a un recipiente hermético que tenga un líquido adentro. Cuando la presión del recipiente deje de aumentar, se habrá llegado a un estado de equilibrio dinámico. La presión medida es la presión de vapor de equilibrio.
6. El calor de cristalización es el calor que se desprende cuando un líquido se convierte en sólido (este cambio siempre es exotérmico). El calor de cristalización es igual en magnitud al calor de fusión (pero con signo opuesto).
8. Una celda unitaria es la parte más pequeña de la red que, si se repite a lo largo de las direcciones definidas por sus aristas, reproduce toda la estructura cristalina.
10. (a) Un conductor tiene más baja conductividad a altas temperaturas, y mayor conductividad a bajas temperaturas.
(b) Un no conductor tiene baja conductividad a altas y bajas temperaturas.
(c) Un semiconductor tiene alta conductividad a altas temperaturas, y baja conductividad a bajas temperaturas.
(d) Un superconductor es como un conductor, pero conduce con resistencia cero a temperaturas muy bajas.
12. A altas temperaturas, la energía cinética media de las moléculas ha aumentado. Las atracciones intermoleculares no son tan fuertes a altas temperaturas, por lo que la tensión superficial disminuye.
14. Reducir la presión sobre el líquido.
16. El agua del sudor se evapora hacia la fase gaseosa, un proceso endotérmico. La energía proviene de su cuerpo en forma de calor, y es por ello que se siente más fresco.
18. 1.5×10^6 kJ
20. 234 kJ



(Respuesta 102)

22. 2.00×10^3 J por 0.500 mL de mercurio; 1.1×10^3 J por 0.500 mL de agua
24. Considerando las fuerzas de dispersión, esperaríamos que el punto de ebullición aumente en este orden: $NH_3 < PH_3 < AsH_3 < SbH_3$ porque el tamaño molecular y la cantidad de electrones aumentan. Todos siguen esta tendencia excepto NH_3, que tiene un punto de ebullición mucho más alto, el cual puede explicarse por los puentes de hidrógeno que forma.
26. El metanol forma puentes de hidrógeno, lo que baja su presión de vapor y eleva su punto de ebullición.
28. 214 milibar o 161 torr; el agua hace ebullición a aproximadamente 63 °C en la cima de la montaña.
30. El alto calor de fusión y el alto punto de fusión indican fuerzas intermoleculares muy fuertes en el sólido.
32. El mayor calor de fusión del H_2O implica que tiene fuerzas intermoleculares más fuertes. El agua tiene un momento dipolar unas dos veces más grande que el de H_2S; además, el agua forma puentes de hidrógeno, pero el H_2S no.
34. 2.72×10^4 J
36. LiF tendría un punto de fusión más alto que CsI. La distancia entre los iones es mucho mayor en CsI que en LiF. Un ion I^- tiene un radio iónico mucho mayor que un ion F^-; el radio de un ion Cs^+ es dos veces mayor que el de un ion Li^+.
38. Punto de fusión más alto: SiC (sólido macromolecular); punto de fusión más bajo: $CH_3CH_2CH_2CH_3$ (sólo fuerzas de London)
40. Los refrigeradores sin escarcha circulan aire en el congelador para hacer que la escarcha se sublime. Tarde o temprano los granizos se sublimarían.
42. 0.129 g/cm^3; experimental = 0.129 g/cm^3
44. (a) molecular
    (b) de red
    (c) metálico
    (d) iónico
46. (a) amorfo b) molecular c) iónico d) metálico
48. (a) molecular
    (b) iónico
    (c) metálico
    (d) amorfo
50. Vea la página 680. Cúbica simple, cúbica centrada en el cuerpo, cúbica centrada en las caras. Todas tienen un átomo en las esquinas del cubo. La cúbica simple tiene un átomo por celda unitaria, la cúbica centrada en el cuerpo tiene dos, y la cúbica centrada en las caras, cuatro.
52. 0.219 nm
54. Hay un ion Cs^+ por celda unitaria y un ion Cl^- por celda unitaria.
56. Diagonal = 0.700 nm
    Longitud del lado = 0.404 nm
58. El $CaCl_2$ no podría tener la misma estructura que el NaCl. La proporción de iones en la celda unitaria debe reflejar la fórmula empírica.
60. (a) 152 pm
    (b) I^-, radio = 212 pm; Li^+, radio = 88 pm
    (c) Los resultados son razonables; un ion Li^+ debe ser considerablemente más pequeño que un átomo de litio neutral.
62. 566 pm
    (a) $\nu = 5.30 \times 10^{17}$ Hz; $E = 3.51 \times 10^{-16}$ J
    (b) $\nu = 5.30 \times 10^{17}$ Hz; $E = 2.11 \times 10^8$ J (la región de rayos X del espectro)
64. En un conductor, grupos de orbitales (llamados bandas) permiten a los electrones de valencia moverse fácilmente de niveles energéticos llenos a niveles no llenos de esa banda; el resultado es una conductividad eléctrica elevada. Los no conductores tienen orbitales que forman bandas con brechas de energía entre ellas. El resultado es una conductividad eléctrica baja. Los semiconductores tienen brechas de energía muy angostas entre bandas de energía totalmente ocupadas y bandas de energía vacías; el resultado es una conductividad eléctrica baja a bajas temperaturas, pero alta a altas temperaturas.
66. Mayor conductividad eléctrica: Ag; menor conductividad eléctrica: P_4. La plata es un metal con electrones móviles; P_4 carece de ellos.
68. $SiO_2(s) + 2C(s) \longrightarrow Si(s) + 2CO(g)$
    El carbono se oxida, el silicio se reduce.
    $SiCl_4(\ell) + 2Mg(s) \longrightarrow Si(s) + 2\,MgCl_2(s)$
    grado electrónico
    El magnesio se oxida, el silicio se reduce.
70. El dopado consiste en añadir una pequeñísima cantidad de algún otro elemento a un semiconductor para formar huecos positivos o electrones en exceso, dependiendo del elemento dopante. El silicio tipo positivo (tipo p) y el silicio tipo negativo (tipo n) son ejemplos de semiconductores dopados.
72. El diamante tiene una red tridimensional porque cada átomo de carbono está unido a otros cuatro. El grafito tiene una red plana en la que cada átomo de carbono está unido directamente a sólo tres átomos de carbono más. Además, en el grafito los planos están separados. Estos factores hacen que el diamante sea más denso que el grafito.
74. El grafito es una serie de hexágonos en una red bidimensional. Esto permite a los electrones de enlace moverse libremente y conducir la electricidad. El diamante forma una red tridimensional y los electrones de valencia están localizados alrededor de cada carbono. El diamante no conduce la electricidad.
76. Caolinita $Al_2(OH)_4Si_2O_5$ Al = +3, O = −2, H = +1, Si = +4, O = −2
    Feldespato $KAlSi_3O_8$ K = +1, Al = +3, Si = +4, O = −2
    La reacción no es redox.
78. Un vidrio es un sólido amorfo, mientras que NaCl es un sólido iónico. Los sólidos iónicos se mantienen unidos por atracciones entre iones positivos y negativos, y tienen celdas unitarias regulares. Los sólidos amorfos son redes de enlaces covalentes sin regularidad extensa. El NaCl no puede volverse vítreo; los tipos de fuerzas que mantienen juntas las unidades en los sólidos iónicos y amorfos son diferentes y dan pie a propiedades distintas.
80. Las cerámicas de óxido son Al_2O_3 y MgO.
    Las cerámicas no de óxido son Si_3N_4 y SiC.
82. El elevado costo de los criógenos necesarios para bajar la temperatura hasta los niveles requeridos para enfriar los imanes de los dispositivos por superconductividad.
84. 1.95×10^5 kJ

86. (a) $O{-}S{=}O \longleftrightarrow O{=}S{-}O$

El ángulo O—S—O es de aproximadamente 120°; la geometría de pares de electrones es triangular plana; la geometría molecular es angular.

(b) Las fuerzas de dispersión y dipolo-dipolo unen a las moléculas de SO_2 en las fases sólida o líquida.

(c) $CH_4 < SO_2 < NH_3 < H_2O$

88. (a) 100 mm de Hg
(b) 20 °C
(c) 600 mm de Hg
(d) eter etílico y alcohol etílico
(e) el eter etílico se evaporaría; el alcohol etílico y el agua quedarían como líquidos.
(f) agua

90. El butano del encendedor tiene una presión mayor que la atmosférica. La mayor presión hace que el butano se licue.

92. A y 9; B y 3; C y 1; D y 1; E y 2; F y 4; G y 5; H y 7

94. Si se usa un empaquetamiento más cerrado en los tres casos, se ocupará el 74% del espacio.

Capítulo 16

2. Las soluciones sobresaturadas contienen más soluto disuelto que el que su solubilidad indica. Las soluciones saturadas contienen una cantidad de soluto disuelto igual a su solubilidad. Las soluciones no saturadas contienen menos soluto disuelto que el que su solubilidad indica.

4. La solubilidad de los sólidos iónicos aumenta al subir la temperatura. Casi todos los compuestos iónicos se disuelven en agua endotérmicamente, es decir, el calor es un reactivo y un aumento en la temperatura desplazaría el equilibrio para formar más solución.

6. 0.05% por peso

8. Molalidad es moles de soluto por kilogramo de disolvente. Molaridad es moles de soluto por litro de solución.

10. CuCl, porque tiene un valor de K_{ps} mayor.

12. Calor, metales pesados, moléculas orgánicas, ácidos, bases, plaguicidas, desechos humanos y animales, iones de metales tóxicos, cieno y muchas otras sustancias.

14. Las moléculas de soluto en la superficie del disolvente reducen la rapidez de evaporación del disolvente. Se requiere una mayor temperatura para compensar esta reducción.

16. $\Pi = cRTi$; Π es presión osmótica, c es la molaridad de la solución, R es la constante de los gases, T es la temperatura en kelvins e i es el número de partículas por unidad formular de soluto.

18. $CH_3(CH_2)_{14}COO^-Na^+$ Los tensoactivos son moléculas que tienen un extremo hidrofóbico y uno hidrofílico. El extremo $CH_3(CH_2)_{14}$ es hidrofóbico, y el extremo COO^-Na^+ es hidrofílico.

20. Los solutos sólidos son solubles en disolventes líquidos capaces de vencer las fuerzas de atracción intermolecular o enlaces del soluto. La sal de mesa se disuelve en agua pero no en tetracloruro de carbono. (Hay muchos otros ejemplos.)

22. La mezcla se sintió fría porque la disolución de NH_4Cl es un proceso endotérmico. La solubilidad aumenta con la temperatura. Al calentarse la mezcla a temperatura ambiente, el NH_4Cl sólido se disolvió y la solución dejó de estar saturada.

24. Los ácidos orgánicos pequeños son solubles en agua en virtud de los fuertes puentes de hidrógeno que forman con ella; es decir, el soluto es hidrofílico. Los ácidos grasos tienen cadenas hidrocarbonadas largas que poseen intensas fuerzas de dispersión. Éstas son más fuertes que los puentes de hidrógeno entre los grupos ácido y el agua. Los ácidos grasos son hidrofóbicos y no se disuelven en agua.

26. Las moléculas de agua sacan iones de la red cristalina. Tarde o temprano, todos los iones se separan y quedan rodeados por moléculas de agua.

28. 0.0012 mol/L

30. (a) $CuI(s) \longrightarrow Cu^+(ac) + I^-(ac)$ $K_{ps} = [Cu^+][I^-]$
(b) $Ag_2SO_4(s) \longrightarrow 2\,Ag^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$ $K_{ps} = [Ag^+]^2[SO_4^{2-}]$
(c) $FeCO_3(s) \longrightarrow Fe^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac)$ $K_{ps} = [Fe^{2+}][CO_3^{2-}]$

32. 0.012 mol/L

34. 340 mg/100 mL de Ag^+ y 150 mg/mL de SO_4^{2-} (utilizando un valor de K_{ps} de 1.7×10^{-5})

36. 1.7×10^{-5}

38. 6.0×10^{-11} mol/L

40. 0.00732%

42. 1 ppb = (1 g de soluto/10^9 g de solución) × (10^6 μg de solución/1 g de soluto) × (10^3 g de solución/1 kg de solución) = 1 μg de soluto/1 kg de solución

44. 90 g de etanol

46. 1.6×10^{-6} g de Pb/cm^2 de pintura

48. H_2SO_4 al 95%

50. 59 g de etilenglicol

52. 0.083 mg de arsénico

54. Calor, metales pesados, productos de petróleo, plaguicidas, nutrimentos vegetales y muchos otros contaminantes. El calor hace que baje la solubilidad del oxígeno; los metales pesados dañan las proteínas; los productos de petróleo concentran los contaminantes solubles en grasas.

56. El arroyo podría pasar de ser un sistema aeróbico a uno anaeróbico. Si el flujo es lento se empeoraría el problema.

58. La dureza se refiere a agua que contiene concentraciones relativamente altas de iones Ca^{2+}, Mg^{2+} y Fe^{3+}.

60. La aspersión del agua incrementa su contacto con el aire y por ende la cantidad de oxígeno disuelto.

62. 100.26 °C

64. $CaCl_2$ 0.08 m > NaCl 0.10 m > Na_2SO_4 0.04 m > azúcar 0.1 m

66. 178 g/mol; $C_{14}H_{10}$

68. (a) 2.5 kg de etilenglicol; (b) 104.1 °C

70. 30.0 atm

72. 4% de A

74. Ag_2SO_4 0.016 M

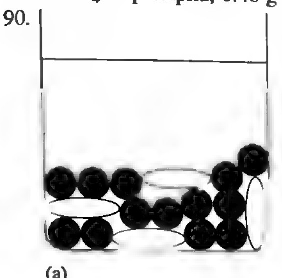
76. 0.016 M (en agua pura), 5.9×10^{-5} M (en HCl 0.536 M HCl), El $PbCl_2$ es 99.6% menos soluble en solución de HCl.

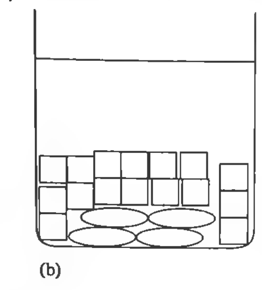
78. NH_3 al 28.0%

80. 0.982 m; 10.2%

82. (más alto punto de congelación) etilenglicol 0.20 m > NaCl 0.10 m > KBr 0.12 m > K_2SO_4 0.12 m (más bajo punto de congelación)

84. 1.77 g
86. $C_{18}H_{24}Cr$, $C_{18}H_{24}Cr$
88. (a) $AlCl_3 + H_3PO_4 \longrightarrow AlPO_4 + 3HCl$
(b) 139 g de $AlPO_4$
(c) 1.1×10^{-10} mol/L de Al^{3+} y 1.1×10^{-10} mol/L de PO_4^{3-}
(d) Sí, la concentración es mayor que la solubilidad molar y $AlPO_4$ se precipita; 0.46 g de $AlPO_4$
90.


(a)


(b)

92. (a) no saturada (b) sobresaturada (c) sobresaturada (d) no saturada
94.

Compuesto	Masa del compuesto	Masa de agua	Fracción de masa	% por peso	ppm
lye	75.0 g	125 g	0.375	37.5%	3.75×10^5 ppm
glicerol	33 g	200 g	0.14	14%	1.4×10^5 ppm
acetileno	0.0015 g	167 g	0.000009	0.0009%	9 ppm

96. $Ca(NO_3)_2$, $Ca(CH_3COO)_2$ (cualquier sal de calcio soluble)
98. Cuando un líquido se congela, sus moléculas se agrupan y forman una red cristalina. Si está presente un soluto no volátil, interfiere la agrupación y el líquido no se congela sino hasta que la temperatura baja más. El agua de un iceberg es relativamente pura. Al congelarse el agua de mar, expulsa los minerales disueltos para formar cristales de hielo.

Capítulo 17

2. 100% de ionización significa que todas las moléculas de una sustancia se dividen en iones positivos y negativos.
4. H_2O; O^{2-}
6. ~~CH_3COOH~~ $+ H_2O(\ell) \rightleftharpoons$ ~~$CH_3COO^-(ac)$~~ $+ H_3O^+(ac)$
~~$CH_3COO^-(ac)$~~ $+ H_2O(\ell) \rightleftharpoons$ ~~$CH_3COOH(ac)$~~ $+ OH^-(ac)$
$2\,H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$
8. $NH_4Br(s) \xrightarrow{H_2O} NH_4^+(ac) + Br^-(ac)$
$NH_4^+(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_3(ac) + H_3O^+(ac)$
10. (b) y (c)
12. Un ácido de Brønsted es un donador de protones y una base de Brønsted es un aceptor de protones. Un ácido de Lewis acepta un par de electrones para formar un enlace; una base de Lewis dona un par de electrones en el proceso. BF_3 es un ácido de Lewis, pero no un ácido de Brønsted.
14. (a) $HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CO_3^{2-}$
(b) $HCl + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
(c) $CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$
(d) $HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$
16. (a) $HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + OH$
(b) $CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH$
(c) $I^- + H_2O \rightleftharpoons HI + OH$
(d) $H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3PO_4 + OH$
18. (a) H_2SO_4
(b) HNO_3
(c) $HClO_4$
(d) H_3PO_4
(e) H_2SO_4
20. (a) I^-, ion yoduro
(b) HNO_3, ácido nítrico
(c) HCO_3^-, ion hidrógeno carbonato
(d) HCO_3^-, ion hidrógeno carbonato
(e) H_2SO_4, ácido sulfúrico; o SO_4^{2-}, ion sulfato
(f) HSO_3^-, ion hidrógeno sulfito
22. (b), (c), (d)
24. (a) HS^-, base; H_2O, ácido; H_2S, ácido; OH^-, base
(b) S^{2-}, base; NH_4^+, ácido; NH_3, base; HS^-, ácido
(c) HCO_3^-, base; HSO_4^-, ácido; H_2CO_3, ácido; SO_4^{2-}, base
(d) NH_3, ácido; NH_2^-, base; NH_2^-, base; NH_3 ácido
26. (a) $CO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow HCO_3^- + OH^-$
$HCO_3^- + H_2O \longrightarrow H_2CO_3 + OH^-$
(b) $H_3AsO_4 + H_2O \longrightarrow H_2AsO_4^- + H_3O^+$
$H_2AsO_4^- + H_2O \longrightarrow HAsO_4^{2-} + H_3O^+$
$HAsO_4^{2-} + H_2O \longrightarrow AsO_4^{3-} + H_3O^+$
(c) $NH_2CH_2COO^- + H_2O \longrightarrow NH_2CH_2COOH + OH^-$
$NH_2CH_2COOH + H_2O \longrightarrow +NH_3CH_2COOH + OH^-$
28. 3×10^{-11} M; básica
30. pH = 12.4; pOH = 1.60
32. 1.8 g
34.

	pH	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	
(a)	6.21	6.1×10^{-7}	1.6×10^{-8}	ácida
(b)	5.34	4.5×10^{-6}	2.2×10^{-9}	ácida
(c)	4.67	2.1×10^{-5}	4.8×10^{-10}	ácida
(d)	1.60	2.5×10^{-2}	4.0×10^{-13}	ácida
(e)	9.12	7.6×10^{-10}	1.3×10^{-5}	básica

36. (a) pH = 5, 100 veces más ácida
(b) pH = 12, 10^5 veces más básica
(c) pH = 9, 100 veces más básica
(d) pH = 3, 10^4 veces más ácida
38. (a) $F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^-$ $\quad K_b = \dfrac{([HF][OH^-])}{[F^-]}$
(b) $NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$ $\quad K_b = \dfrac{([NH_4^+][OH^-])}{[NH_3]}$
(c) $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$
$$K_a = \frac{([HCO_3^-][H_3O^+])}{[H_2CO_3]}$$
$HCO_3^- + H_2O \rightleftharpoons CO_3^{2-} + H_3O^+$
$$K_a = \frac{([CO_3^{2-}][H_3O^+])}{[HCO_3^-]}$$
(d) $H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_2PO_4^- + H_3O^+$
$$K_a = \frac{([H_2PO_4^-][H_3O^+])}{[H_3PO_4]}$$

$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[HPO_4^{2-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2-}]}$$

$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons PO_4^{2-} + H_3O^+$

$$K_a = \frac{[PO_4^{3-}][H_3O^+]}{[HPO_4^{2}]}$$

(e) $CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[^-CH_3COO^-]}$$

(f) $S^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HS^- + OH^-$ $K_b = \frac{[HS^-][OH^-]}{[S^{2-}]}$

$HS^- + H_2O \rightleftharpoons H_2S + OH^-$ $K_b = \frac{[H_2S][OH^-]}{[HS^-]}$

40. (a) NH_3 0.10 M
(b) K_2S 0.10 M
(c) CH_3COONa 0.10 M
(d) KCN 0.10 M
42. (a) 2.2
(b) 5.2
(c) 8.0
(d) 8.8
(e) 7.0
(f) 1.5
(g) 5.7
(h) 7
44. 1.5×10^{-5}
46. $[H_3O^+] = 1.3 \times 10^{-5}$ M, $[A^-] = 1.3 \times 10^{-5}$ M, [HA] = 0.040 M
48. 8.85
50. 3.28
52. (a) CN^-; favorece a los productos; CN^- es una base más fuerte que SO_4^{2-}.
(b) HS^-; favorece a los reactivos; HS^- es una base más fuerte que H_2O.
(c) H_2, favorece a los productos; H_2O es mejor donador de H^+ que H_2.
54. (a) favorece a los reactivos, $NH_3(ac) + H_2PO_4^-(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac) + HPO_4^{2-}(ac)$
(b) favorece a los productos, $CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(ac)$
(c) favorece a los reactivos, H_2SO_4 (ac) + $H_2PO_4^{2-}$ (ac) $\longrightarrow$ HSO_4^- (ac) + H_3PO_4 (ac)
favorece a los productos, $HSO_4^-(ac) + H_2PO_4^-(ac) \longrightarrow SO_4^{2-}(ac) + H_3PO_4(ac)$
(d) favorece a los reactivos, $CH_3COO^-(ac) + HF \longrightarrow CH_3COOH(ac) + F^-(ac)$
56. (a) pH < 7 (d) pH > 7
(b) pH > 7 (e) pH > 7
(c) pH = 7 (f) pH > 7
58. (a), (c), (d), (e)
60. (c)
62. (a) 2.12
(b) 7.21
(c) 12.44
64. (a) HNO_2/NO_2^-
(b) $CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$
(c) $HClO/ClO^-$ o $H_3BO_3/H_2BO_3^-$
(d) HCO_3^-/CO_3^{2-}
66. 4.77 g
68. 9.88
70. 9.55; 9.50
72. $2\ CH_3(CH_2)_{16}COOH + Na_2CO_3 \longrightarrow 2\ NaCH_3(CH_2)_{16}COO + H_2O + CO_2$
74. vinagre
76. El detergente para lavavajillas es muy cáustico y podría arruinar el acabado de un automóvil.
78. (a) base (d) ácido
(b) ácido (e) base
(c) base (f) base
80. (a) I_2, ácido; I^-, base
(b) SO_2, base; BF_3, ácido
(c) Au^+, ácido; CN^-, base
(d) CO_2, ácido; H_2O, base
82.

```
 ..
:Cl:
  |
 ..    ..
:I — Cl:
 ..    ..
  |
:Cl:
 ..
```

ICl_3 es una molécula con forma de T que puede actuar como base de Lewis gracias a los pares de electrones solitarios en el átomo central. Actúa como ácido de Lewis hacia Cl^- para formar ICl_4^-, un ion cuadrado plano.
84. (a) ácido débil (d) base débil
(b) base fuerte (e) base fuerte
(c) ácido fuerte (f) anfiprótico
86. (a) pH < 7
(b) pH = 7
(c) pH > 7
88. 2.82
90. (a) aumenta
(b) no cambia
(c) no cambia
92. 2.22; 3.62
94. 10 °C: 7.29, básica; 25 °C: 7.00 neutral; 50 °C: 6.63, ácida
96. Cuando se evapora agua de una solución de amoniaco, se desplaza el equilibrio
$NH_3(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$
y se forma más amoniaco gaseoso. No quedará nada en el vaso después de evaporarse toda el agua porque el amoniaco también se evaporará.
98. (a) Figura (d)
(b) La figura (b) o la (a) podrían ser correctas, dependiendo de la concentración de ácido acético.
100. Se usaron el par equivocado de ácido y sal del ácido débil. Debería haberse usado HCO_3^- y CO_3^{2-}. El pH del amortiguador sería 6.4.
102. acidosis, incremento

[illegible]

34. mayor, menos
36. (a) $E° = 1.57$ V
(b) Si se duplicaran los coeficientes, los valores de $\Delta G°$ también se duplicarían (-1214 kJ). El valor de E° no cambiaría.
38. (a) $Zn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)$
(b) $\Delta G° = -409$ kJ
40. (a) $Cd(s) + Ni^{2+}(ac) \longrightarrow Cd^{2+}(ac) + Ni(s)$
(b) El cadmio se oxida y es el agente reductor. El níquel se reduce y es el agente oxidante.
(c) El cadmio es el ánodo y tiene polaridad negativa. El níquel es el cátodo y tiene polaridad positiva.
(d) E° para la reacción = 0.15 V
(e) Los electrones fluyen de derecha a izquierda por el alambre externo (según la figura).
(f) Los iones NO^{3-} migrarán hacia el compartimento del cadmio.
42. Las celdas de combustible utilizan una reacción de combustión para producir electricidad, mientras que una batería opera con una serie de celdas voltaicas.
44. (a) Ánodo: $N_2H_4(ac) + 4OH^-(ac) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(\ell) + 4e^-$
Cátodo: $O_2(g) + 2H_2O(\ell) + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$
(b) $N_2H_4(ac) + O_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(\ell)$
(c) 7.46 g de hidracina
(d) 7.46 g de oxígeno
46. Todos los iones metálicos cuyo potencial de reducción es más positivo que el del agua (−0.83 V) se pueden electrolizar de su solución acuosa a sus metales correspondientes. Ejemplos de ello son Cu^{2+} y Ag^+.
48. Utilizando la analogía empleada en la sección 18.9 del texto, los productos de la electrólisis son hidrógeno gaseoso y bromo líquido. La solución contiene ion sodio y ion bromuro. En el cátodo, iones H_3O^+ se reducen para formar gas; iones bromuro se oxidan para formar bromo molecular en el ánodo.
50. 0.16 g de Ag(s)
52. 5.93 g de Cu(s)
54. 3×10^5 g de Al(s)
56. 1.9×10^2 g de Pb
58. 0.10 g de Zn
60. .04 g de Li y 0.6 g de Pb
62. (a) 9×10^6 g de HF
(b) 1700 kwh
64. 4.6×10^{-3} g de Cu
1.9×10^{-5} g de Al
66. En la parte (a), A y C son agentes reductores más fuertes que B y D. En la parte (b), C es el mejor agente reductor. En la parte (c), D es un mejor agente reductor que B. Por tanto, el orden final de mejor a peor agente reductor es C, A, D, B.
68. Hay dos posibles respuestas:
$D^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow D(s) + 0.56$ V
$A^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow A(s) + 0.21$ V
$E^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow E(s)\ 0.00$ V
$C^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow C(s)\ -0.37$ V
$B^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow B(s)\ -0.68$ V
o bien
$B^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow B(s)\ +0.68$ V
$C^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow C(s)\ +0.37$ V
$E^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow E(s)\ 0.00$ V
$A^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow A(s)\ -0.21$ V
$D^{n+}(ac) + n\,e^- \longrightarrow D(s)\ -0.56$ V

Capítulo 19

1.

	Símbolo	Masa	Carga	Poder ioniz.	Poder penet.
Partícula α	$^4{}_2He$, $^4{}_2\alpha$	$8.9451 * 10^{-27}$ kg	+2	Alto	Bajo
Partícula β	$^{0}_{-1}e$, $^{0}_{-1}\beta$	$9.1094 * 10^{-36}$ kg	−1	Menor que α	Menor que γ; mayor que α
Radiación γ	$^0{}_0\gamma$	Prácticamente sin masa	0	Bajo	Muy alto

3. La "banda de estabilidad" es la zona de una gráfica de neutrones contra protones para varios isótopos, en la que se encuentran los isótopos no radiactivos (estables).
5. Emisión beta.
7. La masa crítica es la masa mínima de material fisionable que se requiere para que ocurra una reacción en cadena autosostenida; una reacción en cadena es una en la que se generan productos que luego pueden reaccionar con los reactivos restantes, como la liberación neta de neutrones durante la fisión nuclear.
11. (a) $^{238}_{92}U$
(b) $^{32}_{15}P$
(c) $^{10}_{5}B$
(d) $^{0}_{-1}e$
(e) $^{15}_{7}N$
13. (a) $^{28}_{12}Mg \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{28}_{13}Al$
(b) $^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \longrightarrow 4\,{}^{1}_{0}n + {}^{246}_{98}Cf$
(c) $^{2}_{1}H + {}^{3}_{2}He \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{1}_{1}H$
(d) $^{38}_{19}K \longrightarrow {}^{38}_{18}Ar + {}^{0}_{+1}e$
(e) $^{175}_{78}Pt \longrightarrow {}^{171}_{76}Os + {}^{4}_{2}He$
15. $^{235}U \longrightarrow {}^{231}_{90}Th \longrightarrow {}^{231}_{91}Pa \longrightarrow {}^{227}_{89}Ac \longrightarrow {}^{227}_{90}Th \longrightarrow {}^{223}_{88}Ra$
17. (a) $^{19}_{10}Ne + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{19}_{9}F$
o
$^{19}_{10}Ne \longrightarrow {}^{0}_{+1}e + {}^{19}_{9}F$
(b) $^{230}_{90}Th \longrightarrow {}^{226}_{88}Ra + {}^{4}_{2}He$
(c) $^{82}_{35}Br \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{82}_{36}Kr$
(d) $^{212}_{84}Po \longrightarrow {}^{4}_{2}He + {}^{208}_{82}Pb$
19. ^{10}B, energía de unión por nucleón $= 6.11 \times 10^{11}$ J/mol de nucleones
^{11}B, energía de unión por nucleón $= 6.70 \times 10^{11}$ J/mol de nucleones
^{11}B es más estable. La abundancia porcentual de los isótopos apoya este resultado.
21. Queda 5.0 mg
23. (a) $^{131}_{53}I \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{131}_{54}Xe$

(b) 32.3 días. Igual a cuatro vidas medias, cada una de 8.05 días. $(1/2)^4(25.0 \text{ mg}) = 1.56$ mg

25. 4.0 a
27. 34.8 d
29. 2.58×10^3 a
31. $^{239}_{94}Pu + 2\,^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{0}_{-1}e + {}^{241}_{95}Am$
33. $^{238}_{92}U + {}^{12}_{6}C \longrightarrow {}^{246}_{98}Cf + 4\,^{1}_{0}n$ Bombardearía uranio 238 con átomos de carbono 12.
35. Varillas de cadmio o boro absorben neutrones para mantener la reacción bajo control. Las varillas de combustible de uranio son la fuente de material fisionable. Un refrigerante transfiere calor de esas varillas a un intercambiador de calor.
37. 1.60×10^3 ton de hulla
39. Un rad mide la cantidad de radiación absorbida. El rem toma en cuenta el impacto biológico del tipo de radiación.
41. El aire que respiramos, el agua que bebemos y los alimentos que comemos contienen radioisótopos naturales. Durante el metabolismo, estos radioisótopos se incorporan en nuestros huesos, piel y órganos.
43. Los rayos gamma penetran en los alimentos y matan las bacterias que contienen.
45. 130 mL
47. (a) $^{0}_{-1}e$
    (b) $2\,^{2}_{1}H$ o $^{4}_{2}He$
    (c) $^{87}_{35}Br$
    (d) $^{216}_{84}Po$
    (e) $^{68}_{31}Ga$
49. 1.5 mg
51. $t = 3.6 \times 10^9$ años
53. (a) $^{247}_{99}Es$
    (b) $^{16}_{8}O$
    (c) $^{4}_{2}He$
    (d) $^{12}_{6}C$
    (e) $^{10}_{5}B$
55. Los radioisótopos para diagnóstico deben tener suficiente energía como para escapar del cuerpo y ser detectados, pero al mismo tiempo tener baja capacidad ionizante para que las células no se destruyan. Los radioisótopos terapéuticos deben tener bajo poder de penetración para que permanezcan en el cuerpo, y alta capacidad ionizante para matar células.
57. El isótopo de ^{20}Ne es estable. El isótopo de ^{27}Ne podría desintegrarse por emisión de positrones o captura de electrones para formar ^{17}F. El isótopo ^{23}Ne podría desintegrarse por emisión de partículas beta para formar ^{23}Na.
59. Podría explicar que el resto de la muestra no desapareció. sólo cambió de forma. La masa sigue siendo la misma, pero se forma un nuevo elemento.

G L O S A R I O

abatimiento del punto de congelación Propiedad coligativa; la diferencia entre el punto de congelación de un disolvente puro y el de una solución en la que un soluto no volátil está disuelto en el disolvente.

absorber Introducir una sustancia en el grueso de un líquido o de un sólido (*compárese* con adsorber).

abundancia porcentual Porcentaje de átomos de una muestra natural de un elemento puro que consiste en un isótopo en particular.

acido Compuesto que se ioniza en agua para dar iones hidronio, H_3O^+.

ácido carboxílico Cualquiera de una clase de compuestos orgánicos caracterizados por la presencia del grupo carboxilo (—CO_2H).

ácido de Lewis Molécula o ion que puede aceptar un par de electrones de otra molécula.

ácido débil Ácido que en una solución acuosa sólo se ioniza parcialmente.

ácido desoxirribonucleico (DNA) Polímero de nucleótidos de dos cadenas; sirve como molécula de almacenamiento de información genética.

ácido fuerte Ácido que en solución acuosa se ioniza totalmente.

ácido monoprótico Ácido que puede donar un solo ion hidrógeno por molécula.

ácidos polipróticos Ácidos que pueden donar más de un ion hidrógeno por molécula.

actínidos Los elementos que siguen al actinio en el séptimo periodo y en los que se está llenando el subnivel 5*f*.

actividad (*A*) Medida de la velocidad de desintegración nuclear, dada como desintegraciones por unidad de tiempo.

adsorber Atraer y retener una sustancia en una superficie (*compárese* con absorber).

aerosoles Partículas pequeñas (diámetro aproximado 1 nm a 10,000 nm) que permanecen suspendidas indefinidamente en el aire.

agente oxidante La sustancia que acepta electrones y se reduce en una reacción de oxidación-reducción.

agente reductor Sustancia que dona electrones y se oxida en una reacción de oxidación-reducción.

agua contaminada Agua inapropiada para su uso, como beberla, lavar, irrigar o en la industria, por contener alguna impureza química o algún microorganismo.

agua de hidratación Moléculas de agua atrapadas dentro de la red cristalina de un hidrato iónico o coordinadas con un ion metálico en una red cristalina o en solución.

ahorro de energía Minimización del consumo de energía libre de Gibbs.

aislante Material que tiene una brecha de energía amplia entre bandas energéticas plenamente ocupadas y vacías, por lo que no conduce la electricidad.

alcano Cualquiera de una clase de hidrocarburos que sólo tienen enlaces carbono-carbono sencillos.

alcohol Cualquiera de una clase de compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de un grupo hidroxilo (—OH) unido por un enlace covalente a un átomo de carbono saturado.

aldehído Cualquiera de una clase de compuestos que se caracteriza por tener un grupo carbonilo en el que el átomo de carbono está unido por lo menos a un átomo de hidrógeno; molécula que contiene el grupo funcional

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \| \\ \text{—C—H} \end{array}$$

alótropos Diferentes formas del mismo elemento que existen en el mismo estado físico en las mismas condiciones de temperatura y presión.

alqueno Cualquiera de una clase de hidrocarburos caracterizados por la presencia de un doble enlace carbono-carbono.

alquino Cualquiera de una clase de hidrocarburos caracterizados por la presencia de un triple enlace carbono-carbono.

amida Cualquiera de una clase de compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de un grupo carbonilo cuyo átomo de carbono está unido a un átomo de nitrógeno (—$CONH_2$, CONHR, $CONR_2$); es producto de la reacción de una amina y un ácido carboxílico.

amina Derivado del amoniaco en el que uno o más de los tres átomos de hidrógeno han sido sustituidos por un grupo orgánico, R (RNH_2 R_2NH, R_3N).

aminoácido Compuesto orgánico que contiene un grupo amino y un grupo ácido carboxílico. En bioquímica, un aminoácido alfa.

aminoácido alfa (a) Ácido orgánico en el que un grupo amino está unido al átomo de carbono alfa; tiene la fórmula general

$$\text{R—}\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}\text{—C}\begin{smallmatrix} \text{//O} \\ \backslash \text{OH} \end{smallmatrix}$$

análisis por combustión Método cuantitativo para obtener datos de composición porcentual de compuestos que arden en oxígeno.

ángulo de enlace Ángulo entre dos enlaces que se originan en el mismo átomo de una molécula o ion poliatómico.

anión Ion con carga eléctrica negativa.

ánodo El electrodo de una celda electroquímica en el que ocurre la oxidación.

aquiral Compuesto cuya molécula se puede superponer a su imagen especular.

atmósfera estándar (atm) Unidad de presión; 1 atm = 760 mm Hg exactamente.

átomo La partícula más pequeña de un elemento que puede combinarse químicamente con otro elemento.

atracción dipolo-dipolo Fuerza intermolecular que actúa entre dos moléculas polares cualesquiera.

atracción no covalente Fuerza de atracción que no es un enlace iónico, sino uno covalente o uno metálico.

atracciones intermoleculares Atracciones no covalentes entre moléculas individuales.

autoionización Reacción de equilibrio en la que moléculas de agua reaccionan entre sí para formar iones hidronio y iones hidróxido.

azúcares simples Monosacáridos y disacáridos.

banda de energía En un sólido, un grupo grande de orbitales de átomos vecinos cuyas energías están muy cercanas entre sí y cuya energía promedio es igual a la del orbital correspondiente de un átomo individual.

banda de valencia En un sólido, banda de energía (grupo de orbitales muy juntos) que contiene electrones de valencia.

bar Unidad de presión igual a 100,000 Pa.

barómetro Dispositivo para medir la presión atmosférica.

base Compuesto que se disocia y ioniza en agua para dar un ion hidróxido.

base de Lewis Molécula o ion que puede donar un par de electrones a otra molécula.

base débil Base que en una solución acuosa sólo se ioniza parcialmente.

base fuerte Base que en solución acuosa se ioniza totalmente.

base monoprótica Base que sólo puede aceptar un ion hidrógeno por molécula.

bases polipróticas Bases que pueden aceptar más de un ion hidrógeno por molécula.

batería primaria Celda voltaica (o batería de celdas) en la que las medias reacciones de oxidación y reducción no pueden revertirse fácilmente para restaurar la celda a su estado original.

batería secundaria Celda voltaica (o batería de celdas) en la que las medias reacciones de oxidación y reducción pueden revertirse para restaurar la celda a su estado original.

biodegradable Que puede descomponerse por mecanismos biológicos, en especial por acción bacteriana.

bipiramidal triangular Geometría molecular de cinco grupos alrededor de un átomo central en la que tres grupos están en posiciones ecuatoriales y dos están en posiciones axiales.

buquibola (fullereno) Buckminsterfullereno; un alótropo del carbono que consiste en moléculas de 60 átomos de carbono dispuestos en una estructura tipo jaula formada por anillos de cinco miembros unidos a anillos de seis miembros.

calor de fusión El cambio de entalpía cuando una sustancia funde; la cantidad de energía térmica que debe transferirse cuando una sustancia funde a temperatura y presión constantes.

calor de sublimación El cambio de entalpía cuando un sólido sublima; la cantidad de energía térmica que debe transferirse, a presión constante, para que un sólido se vaporice.

calor de vaporización El cambio de entalpía cuando una sustancia se vaporiza; la cantidad de energía térmica que debe transferirse para que un líquido se vaporice a temperatura y presión constantes.

calor molar de fusión La transferencia de energía térmica necesaria para fundir un mol de un sólido puro.

caloría (cal) (*Véase también* kilocaloría.) Unidad de energía igual a 4.184 J. Se requiere aproximadamente 1 cal para elevar en 1 °C la temperatura de 1 g de agua líquida.

calorímetro Dispositivo para medir la cantidad de energía térmica transferida durante una reacción química o algún otro proceso.

cambio de entalpía (símbolo ΔH) Cantidad de energía térmica transferida cuando un proceso ocurre a temperatura y presión constantes.

cambio de entalpía estándar El cambio de entalpía cuando un proceso ocurre a una temperatura especificada y a la presión estándar de 1 bar.

cambio de estado Proceso físico en el que un estado de la materia se convierte en otro (como fundir un sólido para formar un líquido).

cambio de fase Proceso físico en el que un estado de la materia (fase) se convierte en otro (como la fusión de un sólido para formar un líquido).

cambio químico (reacción química) Proceso en el que ciertas sustancias (reactivos) se convierten en otras (productos) por reacomodo, combinación o separación de átomos.

cambios físicos Cambios en las propiedades físicas de una sustancia, como la transformación de un sólido en líquido.

capacidad amortiguadora Capacidad de una solución amortiguadora para reaccionar con ácido o base añadido evitando un cambio significativo en el pH.

capacidad calorífica La cantidad de energía térmica que se debe transferir a un objeto para elevar su temperatura en 1 °C.

capacidad calorífica específica La cantidad de energía térmica que debe transferirse a 1 g de una sustancia para elevar su temperatura 1 °C.

capacidad calorífica molar La cantidad de energía térmica que debe transferirse a 1 mol de una sustancia para elevar su temperatura en 1 °C.

captura de electrones Proceso de desintegración radiactiva en el que uno de los electrones de nivel interno de un átomo es capturado por el núcleo, con lo que el número atómico se disminuye en 1.

carbohidratos Compuestos de fórmula general $C_x(H_2O)_y$, en los que x y y son números enteros.

carbono alfa El carbono adyacente al grupo ácido (COOH) de un aminoácido.

catalizador Sustancia que aumenta la velocidad de una reacción, pero no se consume en la reacción global.

catalizador heterogéneo Catalizador que está en una fase diferente de la de la mezcla de reacción.

catalizador homogéneo Catalizador que está en la misma fase que la mezcla de reacción.

catión Ion con carga eléctrica positiva.

cátodo El electrodo de una celda electroquímica en el que ocurre la reducción.

celda electroquímica Combinación de ánodo, cátodo y otros materiales dispuestos de modo que ocurra una reacción de oxidación-reducción que favorece a los productos y haga que fluya una corriente eléctrica, o de modo que una corriente eléctrica haga que ocurra una reacción redox.

celda solar Dispositivo que convierte fotones solares en electricidad.

celda unitaria Porción de una red cristalina definida como la unidad más pequeña que puede repetirse en las tres direcciones para generar toda la red.

celda unitaria cúbica Celda unitaria con aristas de igual longitud que forman ángulos de 90°.

celda voltaica Celda electroquímica en la que se usa una reacción de oxidación-reducción que favorece a los productos, para producir una corriente eléctrica.

cemento Sólido que consta de partículas microscópicas que contienen compuestos de calcio, hierro, aluminio, silicio y oxígeno en proporciones variables, fuertemente unidas entre sí.

cetona Cualquiera de una clase de compuestos orgánicos caracterizados por la presencia de un grupo carbonilo cuyo átomo de carbono está unido a otros dos átomos de carbono (R_2CO).

CFC *Véase* clorofluorocarbonos.

cinética química El estudio de la velocidad de las reacciones químicas y los caminos o reacomodos nanoescalares por los que átomos, iones y moléculas se convierten de reactivos en productos.

clorofluorocarbonos (CFC) Compuestos de carbono, flúor y cloro. Los CFC están comprometidos en el enrarecimiento del ozono estratosférico.

coagulación Proceso en el que se vence la capa de carga protectora de partículas coloidales, y éstas se agrupan en una masa blanda, semisólida o sólida.

coeficientes estequiométricos Los números que multiplican a las especies en una ecuación química y que se asignan para balancear la ecuación.

cofactor Molécula o ion inorgánico u orgánico que una enzima necesita para desempeñar su función catalítica.

coloide Estado intermedio entre una solución y una suspensión, en el que las partículas de soluto son lo bastante grandes como para dispersar la luz, pero demasiado pequeñas para asentarse.

combustible químico Sustancia que reacciona en forma exotérmica con el oxígeno atmosférico y se puede obtener a un costo razonable y en cantidades adecuadas.

complejo activado Estructura molecular que corresponde a la parte superior de una gráfica de energía contra avance de la reacción; también llamado estado de transición.

complejo enzima-sustrato Combinación formada por la unión de una enzima con un sustrato.

composición porcentual por masa Porcentaje de la masa de un compuesto que corresponde a cada uno de los elementos que lo constituyen.

compresibilidad La propiedad de un gas que permite confinarlo en un volumen más pequeño aplicando presión.

compuesto aromático Cualquiera de una clase de hidrocarburos caracterizados por la presencia de un anillo bencénico o una estructura afín.

compuesto de coordinación Compuesto en el que iones complejos se combinan con iones de carga opuesta para formar un compuesto neutro.

compuesto iónico Compuesto formado por la unión de iones positivos y negativos.

compuesto molecular Compuesto cuyas moléculas contienen átomos de dos o más elementos distintos.

compuesto molecular binario Compuesto molecular cuyas moléculas contienen átomos de sólo dos elementos.

compuesto orgánico Compuesto de carbono con hidrógeno, y posiblemente también oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo u otros no metales.

compuesto químico Sustancia pura (p. ej., sacarosa o agua) que se puede descomponer en dos o más sustancias puras distintas; materia homogénea de composición constante que consta de dos o más elementos.

concentración Cantidades relativas de soluto y disolvente en una solución.

concentración de equilibrio La concentración de una sustancia (por lo general expresada como molaridad) en un sistema que ha alcanzado un estado de equilibrio.

concreto Mezcla de cemento, arena y grava (piedra triturada o guijarros) en proporciones variables que reacciona con agua y dióxido de carbono para formar un sólido muy duro.

condensación El proceso de transformar un vapor o un gas en un líquido.

condiciones estándar Para una celda electroquímica, son presión de 1 bar para todos los gases, concentración 1 M para todos los solutos y una temperatura especificada.

configuración electrónica Descripción completa de los orbitales ocupados por todos los electrones de un átomo o ion.

conjugado Dícese de un sistema de enlaces sencillos y dobles alternados en una molécula.

constante de equilibrio (K) Cociente de concentraciones de equilibrio de productos y reactivos que tiene un valor constante para una reacción dada a una temperatura dada.

constante de equilibrio termodinámica (K_{th}) Constante de equilibrio cuyo valor depende del estado estándar escogido para las sustancias que intervienen en la reacción; $\Delta G° = -RT \ln K_{th}$.

constante de Faraday (F) Cantidad de electricidad que corresponde a la carga de un mol de electrones, 9.6485×10^4 C/mol de electrones, comúnmente redondeada a 96,500 C/mol de electrones.

constante de ionización ácida (K_a) La constante de equilibrio de la reacción entre un ácido débil y agua para producir iones hidronio y la base conjugada del ácido débil.

constante de ionización básica (K_b) Constante de equilibrio para la reacción de una base débil con agua para producir iones hidróxido y el ácido conjugado de la base débil.

constante de ionización del agua (K_w) Constante de equilibrio que es el producto matemático de la concentración de ion hidronio y la concentración del ion hidróxido en cualquier solución acuosa; $K_w = 1 \times 10^{-14}$ a 25 °C.

constante de los gases ideales La constante de proporcionalidad R de la ecuación $PV = nRT$; $R = 0.0821$ L·atm/mol·K.

constante de Planck La constante de proporcionalidad, h, en la relación $E = hn$. El valor de h es 6.626×10^{-34} J-s.

constante de velocidad (k) Constante de proporcionalidad que relaciona la velocidad de una reacción con las concentraciones de los reactivos y otras especies que afectan la velocidad.

constante del producto de solubilidad (Kps) Constante de equilibrio que es el producto de las concentraciones de los iones en una solución que está en equilibrio con un compuesto iónico sólido.

contaminante del aire Sustancia que degrada la calidad del aire.

contaminante primario Contaminante que ingresa en el entorno directamente de sus fuentes.

contaminantes secundarios Contaminantes que se forman por reacciones químicas de los contaminantes primarios.

copolímero Polímero formado por combinación de dos tipos de monómeros distintos.

corrosión Deterioro de los metales por reacciones de oxidación-reducción.

coulomb Unidad de carga eléctrica igual a la cantidad de carga que pasa por un punto fijo de un circuito eléctrico cuando una corriente de un ampere fluye durante un segundo.

criógenos Gases licuados cuya temperatura es menor que −150 °C.

cristalización Proceso en el que átomos, moléculas o iones móviles en un líquido se convierten en un sólido cristalino.

cristalografía por rayos X La ciencia de determinar la estructura nanoescalar de los cristales midiendo la difracción de rayos X por un cristal.

cualitativa En observaciones, información experimental no numérica, como una descripción de color o textura.

cuantitativa Información numérica, como la masa o volumen de una sustancia, expresada en unidades apropiadas.

cuanto La unidad más pequeña posible de una cantidad definida; por ejemplo, la unidad de energía más pequeña posible para radiación electromagnética de una frecuencia dada.

curie (Ci) Unidad de radiactividad igual a 3.7×10^{10} desintegraciones por segundo.

demanda bioquímica de oxígeno (DBO) Cantidad de oxígeno que requieren los microorganismos para metabolizar el material orgánico de una muestra de agua impura.

densidad Cociente de la masa de un objeto entre su volumen.

depositación Recubrimiento de una superficie por un metal en un proceso electrolítico.

desnaturalización Perturbación de las estructuras secundaria y terciaria de una proteína causada por alta temperatura, metales pesados u otras sustancias.

desplazar un equilibrio Modificar las condiciones de un sistema en equilibrio de modo que deje de estar en equilibrio y ocurra una reacción neta sea hacia los productos o hacia los reactivos hasta restablecerse el equilibrio.

destilación fraccionada El proceso de refinar petróleo (u otra mezcla) por destilación para separarla en grupos (fracciones) de compuestos con intervalos característicos de punto de ebullición.

detergente(s) Moléculas cuya estructura contiene una porción hidrocarbonada larga hidrofóbica y un extremo polar hidrofílico.

diagrama de fase Diagrama que muestra las relaciones entre las tres fases de una sustancia (sólido, líquido y gas) a diferentes temperaturas y presiones.

diamagnético Dícese de átomos o iones en los que todos los electrones están apareados en niveles llenos de modo que sus campos magnéticos se cancelan mutuamente.

dímero Molécula formada por dos unidades más pequeñas.

dipolo inducido Dipolo temporal creado por una distribución desigual momentánea de los electrones de una molécula.

disacáridos Carbohidratos que consisten en dos unidades de monosacárido.

disolvente El medio en el que un soluto se disuelve para formar una solución.

doble enlace Enlace que se forma compartiendo dos pares de electrones entre los mismos dos átomos.

dopaje Adición de una pequeñísima cantidad de otro elemento (un *dopante*) para mejorar las propiedades semiconductoras del silicio.

ecuación de velocidad Expresión matemática de la relación entre la velocidad de reacción y las concentraciones de los reactivos y otras especies que afectan la velocidad.

ecuación iónica neta Ecuación química en la que sólo se representan los iones que sufren cambios químicos en el curso de la reacción.

ecuación química balanceada Ecuación química que muestra números iguales de átomos de cada tipo en los productos y en los reactivos.

ecuación termoquímica Ecuación química balanceada que incluye la especificación de los estados físicos de los reactivos y productos, así como el valor correspondiente del cambio de entalpía.

efecto de invernadero Calentamiento atmosférico causado por la absorción de radiación infrarroja por moléculas de dióxido de carbono, vapor de agua, metano, ozono y gases "de invernadero" similares.

efecto del ion común Desplazamiento de un equilibrio por la introducción de un ion reactivo o producto de otra fuente, como un ácido fuerte, una base fuerte o una sal soluble.

efecto fotoeléctrico Emisión de electrones por algunos metales cuando se les ilumina con luz de ciertas longitudes de onda.

efecto Tyndall Dispersión de la luz visible por un coloide.

electrodo Dispositivo como una placa o alambre metálico que conduzca electrones hacia o desde un sistema de soluciones.

electrodo estándar de hidrógeno El electrodo contra el cual se miden los potenciales estándar; consiste en un electrodo de platino en el que ion hidronio 1 M se reduce a hidrógeno gaseoso a 1 bar.

electrólisis El uso de energía eléctrica para producir un cambio químico.

electrólito Sustancia que se ioniza o disocia en agua para formar una solución que conduce la electricidad.

electrólito débil Electrólito que en solución acuosa sólo se ioniza parcialmente.

electrólito fuerte Electrólito que en solución acuosa se convierte totalmente en iones.

electrón Partícula subatómica con carga negativa que ocupa el espacio que rodea al núcleo.

electronegatividad Medida de la capacidad de un átomo de una molécula para atraer electrones hacia sí.

electrones de valencia Electrones del nivel principal más alto ocupado de un átomo y de subniveles parcialmente llenos de niveles principales inferiores.

electrones deslocalizados Electrones que están dispersos entre varios átomos de una molécula o ion poliatómico, como en el benceno.

electrones internos Los electrones de los niveles interiores llenos de un átomo.

elemento Sustancia (p. ej., carbono, hidrógeno u oxígeno) que no se puede descomponer en dos o más sustancias nuevas por medios químicos o físicos.

elementos de los grupos principales Elementos de los ocho grupos A a la izquierda y derecha de los elementos de transición en la tabla periódica; los elementos de los bloques *s* y *p*.

elementos de transición Elementos que están en las filas 4 a 7 de la tabla periódica, en los que se están llenando subniveles *d* o *f*; abarcan del escandio al cinc, del itrio al cadmio, del lantano al mercurio, y el actinio y elementos de número atómico más alto.

elementos del bloque *p* Elementos de los grupos principales del 3A al 8A cuyos electrones de valencia consisten en electrones exteriores *s* y *p* en orbitales.

elementos del bloque *s* Elementos de los grupos principales 1A y 2A cuyos electrones de valencia son electrones *s*.

elementos electropositivos Elementos cuya electronegatividad es menor que 1.3.

elevación del punto de ebullición Propiedad coligativa; la diferencia entre el punto de ebullición normal de un disolvente puro y el punto de ebullición más alto de una solución en la que un soluto no volátil está disuelto en ese disolvente.

embonamiento inducido Cambio de forma de una enzima, su sustrato, o ambos, cuando se unen.

emulsión Coloide que consiste en un líquido dispersado en un segundo líquido; se forma por la presencia de un *emulsificante* que recubre y estabiliza las partículas de la fase dispersa.

enantiómeros Par de estereoisómeros que consiste en una molécula quiral y su isómero de imagen especular.

endoergónica (reacción) Reacción en la que un sistema consume energía libre del entorno.

endotérmico (proceso) Proceso en el que es preciso transferir energía térmica a un sistema termodinámico para mantener una temperatura constante.

energía Capacidad para efectuar trabajo.

energía cinética La energía de un objeto a causa de que está en movimiento. Es igual a $1/2\ mv^2$, donde m es la masa del objeto y v es su velocidad.

energía de activación (*Ea*) Diferencia de energía potencial entre los reactivos y el complejo activado; energía cinética mínima que deben tener las moléculas de los reactivos para convertirse en moléculas de productos.

energía de ionización La energía necesaria para separar un electrón de un átomo en la fase gaseosa.

energía de red Las fuerzas de atracción y repulsión netas entre los iones de una red cristalina.

energía de unión Energía requerida para separar todos los nucleones de un núcleo atómico.

energía de unión por nucleón Energía por nucleón requerida para separar todos los nucleones de un núcleo atómico.

energía interna La suma de las energías individuales de todas las partículas nanoescalares (átomos, moléculas o iones) de una muestra de materia.

energía libre de Gibbs Función termodinámica que disminuye para cualquier sistema que favorece a los productos. Para un proceso a temperatura y presión constantes, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

energía potencial Energía que un objeto tiene gracias a su posición.

enlace covalente Atracción interatómica que es resultado de la compartición de electrones entre los átomos.

enlace covalente coordinado Enlace químico en el que los dos electrones que forman el enlace estaban asociados originalmente a uno de los dos átomos enlazados.

enlace covalente no polar Enlace en el que el par de electrones es compartido equitativamente por los átomos enlazados.

enlace covalente polar Enlace covalente entre átomos con diferente electronegatividad; los electrones no se comparten equitativamente entre los átomos.

enlace metálico La forma de enlaces que se supone ocurre en los metales sólidos; la atracción no direccional entre iones metálicos positivos y el mar circundante de partículas con carga negativa.

enlace peptídico Enlace amida entre dos moléculas de aminoácidos; se encuentra en las proteínas.

enlace pi Enlace formado por el traslapo lateral de orbitales atómicos paralelos *p*, *d* o superiores.

enlace sigma Enlace formado por el traslapo frontal de orbitales a lo largo del eje del enlace.

entalpía de enlace (energía de enlace) Cambio de entalpía cuando se rompe un mol de enlaces químicos, separando los átomos enlazados; los átomos y moléculas deben estar en fase gaseosa.

entalpía molar de formación estándar El cambio de entalpía estándar para formar 1 mol de un compuesto a partir de sus elementos, con todas las sustancias en sus estados estándar.

entorno Todo lo que puede intercambiar energía con un sistema termodinámico al cual rodea.

entropía Medida del desorden de un sistema.

enzima Catalizador muy eficiente de una o más reacciones en un sistema vivo.

equilibrio dinámico Balance entre reacciones opuestas que ocurren con velocidad igual.

equilibrio químico Estado en el que las concentraciones de los reactivos y productos se mantienen constantes porque las velocidades de las reacciones en uno y otro sentido son iguales.

escala de temperatura absoluta (*Véase también* escala de temperatura Kelvin, escala de temperatura termodinámica.) Escala en la que

el cero es la temperatura más baja posible, y el grado tiene el mismo tamaño que el grado Celsius.

escala de temperatura Celsius Escala definida por los puntos de congelación y ebullición del agua pura: 0 °C y 100 °C.

escala de temperatura Kelvin (*Véase también* escala de temperatura absoluta, escala de temperatura termodinámica.) Escala en la que el cero es la temperatura más baja posible y el grado tiene el mismo tamaño que un grado Celsius.

escala de temperatura termodinámica (escala de temperatura absoluta, escala de temperatura Kelvin). Escala de temperatura en la que el cero es la temperatura más baja posible, y el grado tiene el mismo tamaño que el grado Celsius.

esmog Mezcla de humo (materia en partículas) niebla (un aerosol) y otras sustancias que degradan la calidad del aire.

esmog fotoquímico Esmog producido por agentes oxidantes fuertes, como ozono y óxidos de nitrógeno, NO_x, que reaccionan con hidrocarburos bajo la acción de la luz.

espectro Gráfica de la intensidad de la luz (fotones por unidad de tiempo) en función de la longitud de onda o frecuencia de la luz.

espectro continuo Espectro que consiste en todas las longitudes de onda posibles.

espectro de emisión de líneas Espectro luminoso producido por átomos excitados y que consiste en longitudes de onda de luz discretas.

espectroscopia Uso de radiación electromagnética para estudiar la naturaleza de la materia.

estado basal El estado de un átomo o molécula en el que todos los electrones están en sus niveles de energía más bajos posibles.

estado de equilibrio Sistema en el que procesos nanoescalares opuestos ocurren con la misma velocidad, de modo que no puede observarse un cambio macroscópico.

estado de transición Estructura molecular que corresponde a la parte superior de una gráfica de energía contra avance de la reacción; también se denomina complejo activado.

estado estándar La forma más estable de una sustancia en el estado físico en el que existe a la presión de 1 bar y a una temperatura especificada.

estado excitado Estado de un átomo o molécula en el que al menos un electrón no tiene su energía más baja posible.

estequiometría El estudio de las relaciones cuantitativas entre cantidades de reactivos y productos.

éster Cualquiera de una clase de compuestos orgánicos relacionados estructuralmente con los ácidos carboxílicos, pero en los que el átomo de hidrógeno del grupo carboxilo ha sido sustituido por un grupo hidrocarbonado, R (—COOR).

estratosfera Región de la atmósfera que se encuentra de 12 a 50 km sobre el nivel del mar.

estructura atómica Identidad y acomodo de las partículas subatómicas en un átomo.

estructura de Lewis Notación para la estructura electrónica de un átomo que muestra los electrones de valencia alrededor del símbolo químico del elemento; en el caso de moléculas, representar la distribución de electrones como pares de enlace y pares solitarios.

estructuras en resonancia Las posibles estructuras de una molécula para la cual es posible escribir más de una estructura de Lewis; difieren en el acomodo de los electrones pero no en el de los núcleos atómicos.

evaporación El proceso de conversión de un líquido en gas.

exergónica (reacción) Reacción en la que un sistema libera energía libre a su entorno.

exotérmico (proceso) Proceso en el que es preciso transferir energía térmica hacia afuera de un sistema termodinámico para mantener una temperatura constante.

expresión de constante de equilibrio La expresión matemática asociada a una constante de equilibrio.

factor de conversión Relación entre dos unidades de medición derivada de la igualdad entre éstas.

factor estequiométrico (relación molar). Factor que relaciona los moles del compuesto deseado con los moles de reactivo disponibles.

factor estérico Factor que influye en la velocidad de las reacciones químicas y que depende de la forma tridimensional de las moléculas de los reactivos.

fase continua El medio dispersor, similar a un disolvente, en un coloide.

fase dispersa Las partículas con tamaños mayores que moléculas, que se distribuyen uniformemente en un coloide.

ferromagnética Sustancia que contiene cúmulos de átomos con electrones no apareados cuyos espines magnéticos se alinean y causan un magnetismo permanente.

fijación de nitrógeno Conversión de nitrógeno atmosférico (N_2) en compuestos nitrogenados que las plantas pueden utilizar.

fisión nuclear Proceso muy exotérmico por el cual núcleos fisionables muy pesados se dividen para formar núcleos más ligeros.

fluido supercrítico Sustancia que está por arriba de su temperatura crítica y tiene una densidad característica de un líquido pero las propiedades de flujo de un gas.

fórmula condensada Fórmula química de un compuesto orgánico que indica cómo se agrupan los átomos en una molécula, destacando los átomos o grupos de átomos químicamente importantes.

fórmula empírica (Se le conoce también como fórmula mínima). Fórmula que indica la proporción más simple posible de los elementos en un compuesto.

fórmula estructural Fórmula que muestra cómo están conectados entre sí los átomos de una molécula.

fórmula molecular Fórmula que expresa el número de átomos de cada tipo que hay en una molécula de un compuesto.

fotodisociación División de una molécula en dos radicales por un fotón de luz.

fotón Partícula de luz "sin masa" cuya energía está dada por hn, donde n es la frecuencia de la luz y h es la constante de Planck.

fotosíntesis Serie de reacciones en una planta verde que combinan dióxido de carbono con agua para formar carbohidratos y oxígeno.

fotótrofos (*Véase también* quimiótrofos.) Organismos que pueden realizar la fotosíntesis y por tanto pueden utilizar la luz solar para satisfacer sus necesidades de energía libre.

fracción de masa Cociente de la masa de un componente entre la masa total de una mezcla.

fracción molar (*X*) Cociente de moles de un componente entre el total de moles de una mezcla de sustancias.

fracciones de petróleo Mezclas de cientos de hidrocarburos dentro del mismo intervalo de puntos de ebullición que se obtienen de la destilación fraccionada del petróleo.

frecuencia El número de ondas enteras que pasan un punto en un tiempo dado (ciclos por segundo).

fuerza electromotriz (fem) La diferencia de energía potencial eléctrica entre los dos electrodos de una celda electroquímica, medida en volts.

fuerzas de London Fuerzas que son el resultado de la atracción entre regiones positivas y negativas de dipolos momentáneos en moléculas vecinas.

fuerzas intermoleculares Atracciones no covalentes entre moléculas individuales.

fullereno (buquibola) Buckminsterfullereno; un alótropo del carbono que consiste en moléculas de 60 átomos de carbono dispuestos en una estructura tipo jaula formada por anillos de cinco miembros unidos a anillos de seis miembros.

funciones de onda Soluciones de la ecuación de onda que describen el comportamiento de un electrón en un átomo.

fusión nuclear Proceso muy exotérmico por el cual núcleos relativamente ligeros se combinan para formar núcleos más pesados.

galvanizado Que tiene un recubrimiento delgado de cinc metálico el cual forma una película de óxido impermeable al oxígeno, con lo que protege a un metal menos activo, como el hierro, contra la corrosión.

gas Fase de la materia en la que una sustancia no tiene forma definida y con un volumen determinado únicamente por el tamaño de su recipiente.

gas ideal Gas que se comporta exactamente como describen las leyes de Boyle, de Charles y de Avogadro.

gases nobles Elementos gaseosos del Grupo 8A; los elementos menos reactivos.

gasohol Combustible para motores mezclado que consiste en 90% de gasolina y 10% de etanol.

gasolinas oxigenadas Mezclas de gasolina con compuestos orgánicos que contienen oxígeno, como MTBE, metanol, etanol y alcohol *ter*butílico.

gasolinas reformuladas Gasolinas oxigenadas con menor volatilidad y menor porcentaje de hidrocarburos aromáticos que la gasolina ordinaria.

genes Áreas hereditarias especiales en los cromosomas, que se distinguen por secuencias únicas de nucleótidos.

geometría de pares de electrones La geometría alrededor de un átomo central, incluidas las posiciones espaciales de los pares de electrones de enlace y solitarios.

geometría molecular El acomodo tridimensional de los átomos de una molécula.

glucógeno Polímero de glucosa muy ramificado, de alta masa molar, que se encuentra en los animales.

gramo Unidad básica de masa en el sistema métrico; igual a 1×10^{-3} kg.

grasa Triéster sólido de ácidos orgánicos con glicerol.

grupo alquilo Fragmento de una estructura de alcano que queda cuando se elimina un átomo de hidrógeno de un alcano.

grupo carbonilo Grupo funcional orgánico que consiste en un átomo de carbono unido por un doble enlace a uno de oxígeno:

$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH$$

grupo funcional Átomo o grupo de átomos que imparte propiedades características y define una clase dada de compuestos orgánicos (p. ej., el grupo —OH está presente en todos los alcoholes).

grupo metilo Un grupo $—CH_3$.

grupos Las columnas verticales de la tabla periódica de los elementos.

halógenos Los elementos del Grupo 7A de la tabla periódica.

hexadentado Ligando que dona seis pares de electrones a un ion metálico central coordinado.

híbrido de resonancia Estructura molecular supuesta que es una combinación de dos o más estructuras de Lewis contribuyentes.

hidratación Unión de una o más moléculas de agua a un ion o molécula.

hidrato iónico Compuestos iónicos que incorporan moléculas de agua en la red cristalina iónica.

hidrocarburo no saturado Hidrocarburo que contiene dobles o triples enlaces carbono-carbono.

hidrocarburo saturado Hidrocarburo en el que los átomos de carbono están unidos al número máximo de átomos de hidrógeno.

hidrocarburos Compuestos formados únicamente por carbono e hidrógeno.

hidrofílico "Que ama el agua", término que describe la parte polar de una molécula que experimenta una fuerte atracción por las moléculas de agua.

hidrofóbico "Que teme al agua", término que describe la parte no polar de una molécula que no siente atracción por las moléculas de agua.

hidrogenación Reacción de adición en la que se añade hidrógeno al doble enlace de un alqueno; la reacción catalizada de H_2 con un triglicérido líquido para producir cadenas de ácidos grasos saturados, que convierten al triglicérido en un sólido o semisólido.

hidrólisis Reacción con agua en la que se rompe un enlace oxígeno-hidrógeno del agua.

hipótesis Explicación tentativa o predicción derivada de observaciones experimentales.

hipotónica Solución que tiene una baja concentración de soluto y por tanto una presión osmótica más baja que otra solución con la que se compara.

inhibición anódica Prevención de la oxidación de un metal activo pintándolo, recubriéndolo con grasa o aceite, o permitiendo la formación de una película delgada de óxido metálico.

inhibidor Molécula o ion que ocupa el sitio activo de una enzima y causa una reducción en la actividad enzimática.

iniciación Ruptura de un doble enlace carbono-carbono en una reacción de polimerización para producir una molécula con sitios muy reactivos que reaccionan con otras moléculas para producir un polímero.

inmiscible Describe dos líquidos que no se disuelven uno en el otro.

insoluble Dícese de un soluto que prácticamente no se disuelve en un disolvente.

intermediario Especie que se produce en un paso de una sucesión de reacciones y que se consume en un paso subsecuente.

ion Átomo o grupo de átomos que perdió o ganó uno o más electrones y por ello ha dejado de ser eléctricamente neutro.

ion complejo Ion con varias moléculas o iones conectados a un ion metálico central por enlaces covalentes coordinados.

ion espectador Ion que está presente en una solución en la que ocurre una reacción, pero que no participa en el proceso neto.

ion halogenuro Ion (1−) de un elemento halógeno.

ion hidronio H_3O^+, el complejo protón-agua más simple.

ion hidróxido ion OH^-; las bases incrementan la concentración de iones hidróxido en solución.

ion monoatómico Ion que consiste en un átomo con carga eléctrica.

ion poliatómico Ion que consta de más de un átomo.

isoelectrónico Dícese de átomos y iones que tienen configuraciones electrónicas idénticas.

isomería *cis-trans* Forma de estereoisomería en la que los isómeros tienen la misma fórmula molecular y la misma sucesión de enlaces átomo-átomo, pero los átomos difieren en la ubicación de pares de sustituyentes en el mismo lado o en lados opuestos de una molécula.

isómero *cis* El isómero en el que dos sustituyentes similares están en el mismo lado de un doble enlace carbono-carbono, el mismo lado de un anillo de átomos de carbono o el mismo lado de un ion complejo.

isómero *trans* El isómero en el que dos sustituyentes similares están en lados opuestos de un doble enlace carbono-carbono, un anillo de átomos de carbono o un ion complejo.

isómeros constitucionales (isómeros estructurales) Compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero difieren en el orden de enlace de sus átomos.

isómeros estructurales (isómeros constitucionales) Compuestos que tienen la misma fórmula molecular pero difieren en el orden en que están enlazados sus átomos.

isotónica Solución que tiene la misma concentración de partículas nanoescalares y por tanto la misma presión osmótica que otra solución con la que se compara.

isótopos Formas de un elemento que constan de átomos con el mismo número atómico pero diferentes números de masa debido a una diferencia en su número de neutrones.

joule (J) Unidad de energía igual a $1\ kg{\cdot}m^2/s^2$. La energía cinética de un objeto de 2 kg que viaja a una velocidad de 1 m/s.

kilocaloría (kcal o Cal) (*Véase también* caloría.) Unidad de energía igual a 4.184 kJ. Se requiere aproximadamente 1 kcal (1 Cal) para elevar la temperatura de 1 kg de agua líquida en 1 °C. La Caloría alimenticia.

lantánidos Los elementos que siguen al lantano en el sexto periodo y en los que se está llenando el subnivel 4*f*.

ley Expresión verbal o matemática concisa de una relación que siempre es la misma en iguales condiciones y que resume observaciones experimentales.

ley de Avogadro El volumen de un gas, a una temperatura y presión dadas, es directamente proporcional a la cantidad de gas.

ley de Boyle El volumen de un gas ideal confinado varía inversamente con la presión apli-

cada, si la temperatura y la cantidad de gas son constantes.

ley de Charles El volumen de una cantidad constante de un gas ideal a presión constante varía en proporción directa con su temperatura absoluta.

ley de Hess Si dos o más ecuaciones químicas se pueden combinar para dar otra ecuación, el cambio de entalpía para esa ecuación será la suma de los cambios de entalpía para las ecuaciones que se combinaron.

ley de la composición constante Ley que establece que un compuesto químico siempre contiene los mismos elementos en las mismas proporciones por masa.

ley de la conservación de la energía (primera ley de la termodinámica). Ley que establece que la energía no se crea ni se destruye; la energía total del Universo es constante (exacta para procesos químicos y físicos, pero no nucleares).

ley de la conservación de la materia Ley que establece que no hay un cambio de masa detectable en una reacción química ordinaria.

ley de la periodicidad química Ley que establece que las propiedades de los elementos son funciones periódicas del número atómico.

ley de las presiones parciales de Dalton La presión total ejercida por una mezcla de gases es la suma de las presiones parciales de los gases individuales de la mezcla.

ley de los gases ideales Ley que relaciona presión, volumen, número de moles y temperatura para un gas ideal; las relaciones expresadas por la ecuación $PV = nRT$.

ley de los volúmenes en combinación A temperatura y presión constantes, los volúmenes de gases que reaccionan están en proporciones de números enteros pequeños.

ley de velocidad *Véase* ecuación de velocidad.

ligando bidentado Ligando que tiene dos átomos con pares solitarios que pueden formar enlaces covalentes coordinados con el mismo ion metálico.

ligando monodentado Ligando que dona un par de electrones a un ion metálico coordinado.

ligando quelatante Ligando que usa más de un átomo para unirse al mismo ion metálico en un ion complejo.

ligandos Las moléculas o iones enlazados al ion metálico central de un compuesto de coordinación.

lineal Geometría molecular en la que el ángulo de enlace entre átomos es de 180°.

líquido Fase de la materia en la que una sustancia no tiene forma definida pero sí un volumen definido.

longitud de enlace Distancia entre los núcleos de dos átomos enlazados.

longitud de onda La distancia entre crestas (o valles) adyacentes de una onda.

lluvia ácida Precipitación con $pH < 5.6$.

macroescala Se refiere a la magnitud de una muestra de materia que permite apreciar sus propiedades por medio de los sentidos, sin ayuda de dispositivos de ampliación; muestras de materias lo bastante grandes como para verse, medirse y manipularse.

macrominerales Minerales suministrados por la dieta, necesarios para el ser humano en cantidad superior a 80 mg por kg de peso corporal.

macromolécula Molécula polimérica muy grande que es el resultado de la unión de muchas moléculas pequeñas.

masa Magnitud de la resistencia que un objeto presenta a la aceleración.

masa molar La masa en gramos de 1 mol de átomos, moléculas o unidades formulares de una especie, numéricamente igual al peso atómico o molecular en uma.

mecanismo de reacción Conjunto de ecuaciones elementales secuenciales que representan una ruta propuesta seguida por una reacción.

media reacción Reacción que representa un proceso de oxidación o bien de reducción.

media vida, $t_{1/2}$ El tiempo requerido para que la concentración de un reactivo alcance la mitad de su valor original; radiactividad — el tiempo requerido para que la actividad de una muestra radiactiva alcance la mitad de su valor original.

medicina nuclear El uso de radioisótopos en diagnóstico y terapia médicos.

membrana semipermeable Capa delgada de material a través de la cual sólo pueden pasar ciertos tipos de moléculas.

metabolismo La serie de reacciones químicas que ocurren cuando el organismo convierte los nutrimentos de los alimentos en los constituyentes de células vivas, en energía libre de Gibbs almacenada o en energía térmica.

metal Elemento que es maleable, dúctil, forma aleaciones y conduce la corriente eléctrica.

metales alcalinos Elementos del Grupo 1A de la tabla periódica.

metales alcalinotérreos Elementos del Grupo 2A de la tabla periódica.

metaloide Elemento que tiene algunas propiedades comúnmente metálicas y otras que son más características de los no metales.

mezcla heterogénea Mezcla en la que los componentes mantienen su individualidad como sustancias.

mezcla homogénea Mezcla cuya composición es la misma en todas sus partes.

mezcla racémica Mezcla de cantidades iguales de los enantiómeros de un compuesto quiral.

micelas Partículas de tamaño coloidal formadas por muchas moléculas de un tensoactivo; las micelas pueden transportar diversos materiales en su interior.

microescala Se refiere a muestras de materia tan pequeñas que tienen que observarse con microscopio.

microminerales Minerales suministrados por la dieta necesarios para el ser humano en cantidad inferior a 80 mg por kg de peso corporal.

milímetros de mercurio (mm Hg) Unidad de presión relacionada con la altura de una columna de mercurio en un barómetro de mercurio (760 mm Hg = 1 atm = 101.3 kPa).

minerales de la dieta Elementos indispensables suministrados en la dieta que no son carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno.

miscibles Dícese de dos líquidos que se disuelven uno en el otro en cualquier proporción.

modelo de enlaces de valencia Modelo teórico que describe un enlace covalente como el resultado de un traslapo de orbitales en los átomos enlazados.

modelo de repulsión de pares de electrones del nivel de valencia (RPENV) Modelo sencillo que sirve para predecir la forma de las moléculas y iones poliatómicos con base en las repulsiones entre los pares de enlace y pares solitarios alrededor de un átomo central.

mol (mol) Cantidad de sustancia que contiene tantas partículas elementales como hay átomos en 0.0120 kg del isótopo carbono 12.

molalidad (m) Término de concentración que indica el número de moles de soluto por kilogramo de disolvente.

molaridad (M) Término de concentración que indica el número de moles de soluto por litro de solución.

molécula La partícula más pequeña de un elemento o compuesto que existe de forma independiente y conserva las propiedades químicas de ese elemento o compuesto.

molécula excitada electrónicamente Molécula cuya energía potencial es mayor que la mínima (estado basal) a causa de un cambio en su estructura electrónica.

momento dipolar Producto de la magnitud de las cargas parciales ($\delta+$ y $\delta-$) de una molécula por la distancia de separación entre las cargas.

monoinsaturado Término que se aplica a los ácidos grasos, como el ácido oleico, que contienen un solo doble enlace carbono-carbono.

monómero La unidad repetitiva pequeña a partir de la cual se forma un polímero.

monosacáridos Los carbohidratos más simples.

mortero Mezcla de cemento, arena y cal que reacciona con agua y dióxido de carbono para formar un sólido duro.

nanoescala Se refiere a muestras de materia (p. ej., átomos y moléculas) cuyas dimensiones normales son del orden de nanómetros.

neutra Solución que contiene concentraciones iguales de H_3O^+ y OH^-; no es ácida ni básica.

neutrón Partícula subatómica eléctricamente neutra que se encuentra en el núcleo.

newton (N) Unidad SI de fuerza, igual a 1 kg multiplicado por una aceleración de 1 m/s^2; 1 kg m/s^2.

nivel Conjunto de orbitales que tienen el mismo valor para el número cuántico principal, *n*.

no biodegradable Que no puede ser descompuesto por microorganismos.

no electrólito Sustancia que se disuelve en agua para formar una solución que no conduce la electricidad.

no metal Elemento que por lo general no conduce la corriente eléctrica.

notación de gas noble Configuración electrónica abreviada de un elemento en la que los niveles internos llenos se representan con el símbolo del gas noble anterior en corchetes. Para Al, sería $[Ne]3s^23p^1$.

núcleo (atómico) El diminuto centro de un átomo; contiene protones y neutrones. (No hay neutrones en el hidrógeno 1.)

nucleón Partícula nuclear; un protón o un neutrón.

número atómico El número de protones en el núcleo del átomo.

número cuántico principal Número entero que se asigna a cada uno de los niveles energéticos principales de los electrones de un átomo.

Número de Avogadro El número de partículas que hay en un mol de cualquier sustancia (6.022×10^{23}).

número de coordinación El número de enlaces covalentes coordinados entre los ligandos y un ion metálico central en un ion complejo.

número de masa El número de protones más el número de neutrones en el núcleo del átomo de un elemento.

número de oxidación Comparación de la carga de un átomo no combinado con su carga real o relativa en un compuesto.

nutrimentos Las materias primas químicas, ingeridas como alimentos, que un organismo necesita para sobrevivir.

obtención de imágenes (médicas) Técnica en la que se administra un radioisótopo, se concentra en el sitio de un padecimiento médico y luego es detectado por métodos fotográficos o de otro tipo.

octaédrica Geometría molecular de seis grupos alrededor de un átomo central en la que dos grupos están en posiciones axiales y cuatro están en posiciones ecuatoriales.

orbital Región dentro de la cual hay gran probabilidad de encontrar un electrón.

orbital híbrido Orbital que se forma mezclando orbitales atómicos con energía y orientación apropiadas.

orbitales híbridos *sp* Orbitales formados por la combinación de un orbital *s* y un orbital *p*.

orbitales híbridos sp^2 Orbitales formados por la combinación de un orbital *s* y dos orbitales *p*.

orbitales híbridos sp^3 Orbitales formados por la combinación de un orbital *s* y tres orbitales *p*.

orden (de una reacción) La dependencia de la velocidad de reacción de la concentración de un reactivo o producto, expresada como un exponente de un término de concentración en la ecuación de velocidad.

orden global de reacción Suma de los exponentes de todas las concentraciones de la ecuación de velocidad.

ósmosis Movimiento de un disolvente (agua) a través de una membrana semipermeable, de una región de menor concentración de soluto a una de mayor concentración de soluto.

ósmosis inversa Aplicación de presión mayor que la presión osmótica para hacer que el disolvente fluya a través de una membrana semipermeable de una solución concentrada a una con menor concentración de soluto.

oxiácidos Ácidos en los que el hidrógeno ácido está unido directamente a un átomo de oxígeno.

oxianión Ion poliatómico que contiene oxígeno.

oxidación Pérdida de electrones por un átomo, ion o molécula, que da lugar a un incremento del número de oxidación.

oxidada Dícese de una sustancia que perdió uno o más electrones.

óxidos Compuestos de oxígeno con otro elemento.

par ácido-base conjugado Molécula o ion cuyas estructuras difieren en un solo ion hidrógeno.

paramagnético Se refiere a átomos o iones que son atraídos hacia un campo magnético porque tienen electrones no apareados en niveles electrónicos no llenos.

par de bases complementarias Bases, cada una con cadena distinta de DNA, que forman puentes de hidrógeno entre sí: guanina con citosina y adenina con timina o uracilo.

par de enlace Par de electrones de valencia compartido entre dos átomos.

par no enlazante Par de electrones en una molécula o ion que no participa en algún enlace.

pares solitarios Electrones de valencia apareados que no se usan para formar enlaces; también se llaman pares no de enlace.

partes por mil millones (ppmm) Una parte en mil millones (10^9) de partes.

partes por millón (ppm) Una parte en un millón (10^6) de partes.

partículas alfa (α) Partículas con carga positiva (+2) expulsadas a alta velocidad de ciertos núcleos radiactivos; núcleos de átomos de helio.

partículas atmosféricas Sólidos suspendidos en el aire, con diámetros por lo general mayores que 10,000 nm.

partículas beta Electrones expulsados de ciertos núcleos radiactivos.

pascal (Pa) La unidad de presión en el SI; 1 Pa = 1 N/m^2.

paso limitante de la velocidad El paso más lento de una sucesión de reacciones.

periodos Las filas horizontales de la tabla periódica de los elementos.

peso atómico Masa promedio de un átomo en una muestra representativa de átomos de un elemento.

pH Logaritmo negativo de la concentración de ion hidronio ($-\log[H_3O^+]$).

pirólisis Proceso de descomponer una sustancia calentándola a una temperatura elevada.

plasma Estado de la materia que consiste en núcleos y electrones no unidos.

plástico Material polimérico que tiene un estado blando o líquido en el que puede moldearse o formarse; *véase también* termoplástico y plástico termofijo.

plástico termofijo Polímero que se funde al calentarse inicialmente y forma enlaces cruzados que impiden volver a fundirlo sin que haya descomposición.

polarización Inducción de un dipolo temporal en una molécula vecina por un desplazamiento momentáneo de la distribución electrónica.

poliamidas Polímeros en los que las unidades monoméricas están conectadas por enlaces amida.

poliéster Polímero producido por la reacción de un ácido dicarboxílico (compuesto que contiene dos grupos —COOH) con un dialcohol (compuesto que contiene dos grupos —OH).

poliinsaturado Término que se aplica a los ácidos grasos que tienen más de un doble enlace carbono-carbono por molécula.

polímero Molécula grande formada por muchas unidades más pequeñas que se repiten y por lo regular están dispuestas en una estructura tipo cadena.

polímero de adición Polímero que se forma cuando moléculas de monómero se unen directamente y no se forman otros productos en la reacción.

polímero de condensación Polímero que se forma por la reacción de moléculas de monómero que contienen dos o más grupos funcionales, con la formación de una molécula pequeña como agua como subproducto.

polipéptido Polímero grande de residuos de aminoácido unidos por enlaces peptídicos (enlaces amida).

polisacáridos Carbohidratos que consisten en muchas unidades de monosacárido.

porcentaje por masa La composición porcentual de un compuesto, por masa.

porcentaje por peso La fracción de masa de un soluto en una solución, multiplicada por 100.

posiciones axiales En una estructura bipiramidal triangular las posiciones arriba y abajo del plano ecuatorial.

posiciones ecuatoriales Posiciones que quedan en el ecuador de una esfera imaginaria alrededor de una bipirámide triangular.

positrón Partícula nuclear que tiene la misma masa que un electrón, pero con carga positiva.

potencial de reducción estándar ($E°$) El potencial de una celda electroquímica cuando un electrodo dado se aparea con un electrodo estándar de hidrógeno en condiciones estándar.

precipitado Producto insoluble de una reacción de intercambio que se lleva a cabo en solución acuosa.

presión La fuerza ejercida sobre un objeto dividida entre el área sobre la cual se ejerce la fuerza.

presión crítica La presión correspondiente a la temperatura en la que termina la línea del equilibrio líquido/gas en un diagrama de fases.

presión de vapor La presión del vapor de una sustancia en contacto con su líquido o sólido en un recipiente sellado.

presión de vapor de equilibrio La presión de un gas puro que está en equilibrio con su fase líquida.

presión osmótica (P) La presión que debe aplicarse a una solución para detener la ósmosis desde una muestra de disolvente puro.

presión parcial La presión que ejercería un gas de una mezcla de gases si ocupara el mismo volumen a la misma temperatura que la mezcla.

primera ley de la termodinámica (ley de conservación de la energía). La energía no se crea ni se destruye; la energía total del Universo es constante (exacta para procesos químicos y físicos, pero no nucleares).

principio de exclusión de Pauli Principio atómico que dice que se puede asignar cuando más dos electrones al mismo orbital de un átomo dado, y que esos electrones deben tener espines opuestos.

principio de incertidumbre Planteamiento de la imposibilidad de determinar en forma simultánea la posición y la cantidad de movimiento exactas de un electrón.

principio de Le Chatelier Un cambio en cualquiera de los factores que determinan un equilibrio hace que el sistema se ajuste de tal manera que el efecto del cambio se reduzca o contrarreste parcialmente.

proceso de pirólisis catalítica Proceso de refinación de petróleo que emplea un catalizador, calor y presión para romper hidrocarburos de cadena larga y dar hidrocarburos de cadena corta, incluidos los alcanos y alquenos, apropiados para gasolinas.

proceso Haber-Bosch Proceso desarrollado por Fritz Haber y Carl Bosch para la síntesis directa del amoniaco a partir de sus elementos.

producto Sustancia formada como resultado de una reacción química.

propiedad química Describe los tipos de reacciones químicas que pueden sufrir los elementos o compuestos químicos.

propiedades coligativas Propiedades de las soluciones que dependen sólo de la concentración de las partículas de soluto, no de la naturaleza de dichas partículas.

propiedades físicas Propiedades (p. ej., punto de fusión o densidad) que pueden observarse y medirse sin alterar la composición de una sustancia.

protección catódica Proceso para proteger un metal contra la corrosión en el que se convierte en el cátodo en lugar del ánodo conectándolo eléctricamente a un metal más reactivo.

protón Partícula subatómica con carga positiva que se encuentra en el núcleo.

puente salino Dispositivo para mantener el balance de cargas iónicas en los compartimentos de una celda electroquímica.

puentes de hidrógeno Interacción no covalente entre un átomo de hidrógeno y un átomo muy electronegativo para producir una fuerza dipolo-dipolo inusitadamente fuerte.

punto de ebullición Temperatura a la que la presión de vapor de equilibrio de un líquido iguala la presión externa sobre el líquido.

punto de ebullición normal Temperatura a la que la presión de vapor de un líquido es igual a 1 atm.

punto de fusión Temperatura a la cual desaparece la estructura de un sólido que se convierte en líquido.

punto triple El punto de un diagrama de fases temperatura/presión en el que las fases sólida, líquida y gaseosa están en equilibrio.

química El estudio de la materia y los cambios que puede sufrir.

quimiótrofos (*Véase también* fotótrofos.) Organismos que dependen de la formación de sustancias químicas por los fotótrofos, de las cuales puedan obtener energía libre.

quiral Compuesto cuya molécula no puede superponerse a su imagen especular.

rad Unidad de radiactividad, una medida de la cantidad de radiación absorbida por una sustancia.

radiación alfa Radiación formada por núcleos de helio.

radiación de fondo Radiación de fuentes radiactivas naturales y sintéticas, a la que están expuestos todos los miembros de una población.

radiación electromagnética Radiación que consiste en campos eléctrico y magnético oscilantes que viajan por el espacio a la misma velocidad (la velocidad de la luz: 2.998×10^8 m/s en el vacío).

radiactividad Emisión espontánea de energía y/o partículas subatómicas por núcleos atómicos inestables; la energía de las partículas así emitidas.

radical libre Átomo, ion o molécula altamente reactiva que contiene uno o más electrones no apareados.

radio atómico La mitad de la distancia entre los centros de los núcleos de dos átomos iguales que en una molécula se tocan en su superficie.

rastreador Radioisótopo empleado para seguir la vía de una reacción química, un proceso industrial o un procedimiento médico.

reacción bimolecular Reacción elemental en la que dos partículas deben chocar para que se formen los productos.

reacción de combinación Reacción en la que dos reactivos se combinan para dar un solo producto.

reacción de combustión Reacción en la que un elemento o compuesto arde en oxígeno.

reacción de condensación Reacción química en la que dos moléculas se combinan para formar una mayor, produciendo simultáneamente una molécula pequeña como agua.

reacción de descomposición Reacción en la que un compuesto se rompe para formar dos o más elementos o compuestos más sencillos.

reacción de desplazamiento Reacción en la que un elemento reacciona con un compuesto para formar un nuevo compuesto y liberar un elemento distinto.

reacción de intercambio Reacción en la que cationes y aniones que estaban asociados en los reactivos se intercambian en los productos.

reacción elemental Reacción nanoescalar simple cuya ecuación indica exactamente cuáles átomos, iones o moléculas chocan o cambian al ocurrir la reacción.

reacción homogénea Reacción en la que todos los reactivos y productos están en la misma fase.

reacción nuclear Reacción en la que intervienen uno o más núcleos atómicos y cuyo resultado es un cambio en las identidades de los isótopos.

reacción química (cambio químico) Proceso en el que ciertas sustancias (reactivos) se convierten en otras (productos) por reacomodo, combinación o separación de átomos.

reacción redox Reacción en la que hay transferencia de uno o más electrones de una especie a otra, de modo que cambian los números de oxidación.

reacción unimolecular Reacción en la que el reacomodo de la estructura de una sola molécula genera la molécula o moléculas del producto.

reacciones fotoquímicas Reacciones químicas que ocurren como resultado de la absorción de fotones por las moléculas de los reactivos.

reactivo Sustancia de partida en una reacción química.

reactivo limitante El reactivo presente en cantidad fija, que al agotarse regula la cantidad de producto que se forma en una reacción.

reactor nuclear (atómico) Recipiente en el que ocurre una reacción nuclear controlada.

red cristalina El acomodo ordenado y repetitivo de iones, moléculas o átomos en un sólido cristalino.

reducción Ganancia de electrones por un átomo, ion o molécula, que hace que baje su estado de oxidación.

reducida Dícese de una sustancia que ganó uno o más electrones.

refinación por zonas Proceso de purificación en el que una zona fundida se desplaza a través de una muestra que se está purificando y hace que las impurezas se desplacen también en la porción licuada de la muestra.

reformación catalítica Proceso de refinación del petróleo en el que los hidrocarburos de cadena lineal se convierten en hidrocarburos de cadena ramificada y aromáticos, para usarse en la fabricación de otros compuestos orgánicos y gasolina.

Regla de Hund Regla para el comportamiento de los electrones dentro de los átomos: el acomodo más estable de electrones en el mismo subnivel es aquel en el que el número de electrones no apareados, todos con el mismo espín, es máximo.

Regla del octeto Al formar enlaces, los elementos de los grupos principales ganan, pierden o comparten electrones para alcanzar una configuración electrónica estable caracterizada por ocho electrones de valencia.

reglas de solubilidad Pautas generales para predecir la solubilidad en agua de compuestos iónicos con base en los iones que contienen.

relación molar (factor estequiométrico) Cociente que relaciona los moles de un reactivo o producto con los moles de otro reactivo o producto.

rem Unidad de radiactividad; 1 rem tiene el efecto de 1 röntgen de radiación.

rendimiento porcentual Cociente del rendimiento real entre el rendimiento teórico, multiplicado por 100.

rendimiento real Cantidad experimental de producto que se obtiene de una reacción química.

rendimiento teórico La cantidad de producto que en teoría puede obtenerse de una cantidad dada de reactivo en una reacción química.

reproducción Copiado de DNA durante la división celular normal.

resonancia magnética nuclear Proceso en el que los espines nucleares de los átomos se alinean en un campo magnético y absorben fotones de radiofrecuencia para excitarse. Luego, estos átomos excitados regresan a un estado de menor energía cuando emiten los fotones de radiofrecuencia absorbidos.

röntgen (R) Unidad de radiactividad; 1 R corresponde a la depositación de 93.3×10^{-7} J por gramo de tejido.

sal Compuesto iónico cuyo catión proviene de una base y cuyo anión proviene de un ácido.

segunda ley de la termodinámica La entropía total del Universo está en constante aumento. En cualquier sistema que favorece a los productos, la entropía del Universo es mayor después de una reacción que antes.

semiconductor Material que tiene una conductividad eléctrica intermedia entre la de los metales y la de los aislantes.

serie de actividad de los metales Clasificación de la reactividad relativa de los metales en reacciones de desplazamiento y de otros tipos.

serie radiactiva Serie de reacciones nucleares en la que un isótopo radiactivo sufre transformaciones sucesivas que conducen finalmente a un isótopo estable, no radiactivo.

sistema En termodinámica, la parte del Universo que se escoge para observarla y analizarla. Región en la que hay un interés primordial.

sistema métrico Sistema de medición decimalizado.

sistema que favorece a los productos Sistema en el que, al término aparente de la reacción, los productos predominan sobre los reactivos.

sistema que favorece a los reactivos Sistema en el que, cuando una reacción aparentemente ha terminado, los reactivos predominan sobre los productos.

sitio activo La parte de una molécula de enzima que se une al sustrato para ayudarlo a reaccionar.

sólido Fase de la materia en la que una sustancia tiene forma y volumen definidos.

sólido amorfo Sólido cuyas partículas constituyentes en la nanoescala no tienen gran orden.

sólido de red Sólido que consiste en una sola molécula enorme en la que todos los átomos están conectados por una red de enlaces covalentes.

solubilidad La cantidad máxima de soluto que se disuelve en un volumen dado de disolvente a una temperatura dada cuando soluto puro está en equilibrio con la solución.

solubilidad molar La solubilidad de un soluto en un disolvente, expresada en moles por litro.

solución Mezcla homogénea de dos o más sustancias en una sola fase.

solución acuosa Solución en la que el disolvente es agua.

solución amortiguadora Solución que resiste los cambios en el pH cuando se añaden cantidades limitadas de ácidos o bases; consiste en un ácido débil y una sal de su base conjugada, o una base débil y una sal de su ácido conjugado.

solución no saturada Solución que contiene menos soluto disuelto que la concentración de saturación.

solución saturada Solución estable en la que se ha disuelto la cantidad máxima de soluto.

solución supersaturada Solución que en forma temporal contiene más soluto que la concentración de saturación.

soluto El material disuelto en una solución.

solvatación Unión de un ion o molécula de soluto con una o más moléculas de disolvente, sobre todo en un disolvente distinto del agua.

sublimación Conversión de un sólido directamente en gas sin formación de líquido.

superconductor Sustancia que, por debajo de cierta temperatura, no ofrece resistencia al flujo de una corriente eléctrica.

superficie limítrofe Superficie dentro de la cual hay cierta probabilidad (por lo general 90%) de encontrar un electrón.

sustancia Materia de un tipo específico; cada sustancia tiene una composición bien definida y un conjunto de propiedades características distintas de las propiedades de cualquier otra sustancia.

sustancia pura Muestra de materia cuyas propiedades ya no pueden modificarse por una purificación ulterior.

sustrato Molécula cuya reacción es catalizada por una enzima.

tabla periódica Tabla de elementos acomodados en orden por número atómico de modo que los que tienen propiedades químicas y físicas similares queden en los mismos grupos verticales.

temperatura Propiedad física que describe la dirección de transferencia espontánea de energía térmica entre objetos.

temperatura crítica La temperatura correspondiente a la presión en la que termina la línea del equilibrio líquido/gas en un diagrama de fases.

temperatura de autoencendido La temperatura a la que los vapores de un líquido inflamable se encienden y siguen ardiendo sin una fuente de encendido.

temperatura y presión estándar (TPE) Condiciones experimentales aceptadas universalmente para el estudio de gases, definidas como una temperatura de 0 °C y una presión de 1 atm.

tensión superficial Energía necesaria para vencer las fuerzas de atracción entre las moléculas de la superficie de un líquido.

tensoactivos Compuestos naturales y sintéticos que tienen una parte hidrofóbica y una parte hidrofílica y que por ello abaten la tensión superficial.

teoría Principio unificador que explica un conjunto de datos y las leyes que se basan en ellos.

teoría cinético-molecular Teoría que explica muchas propiedades de la materia, y establece que ésta consiste en diminutas partículas nanoescalares que están en constante movimiento aleatorio.

teoría cuántica Teoría en que la energía se da en paquetes muy pequeños (cuantos); esto es análogo a que la materia se da en partículas muy pequeñas (átomos).

termodinámica La ciencia del calor, el trabajo y las transformaciones de uno en el otro.

termoplástico Plástico que puede ablandarse repetidamente por calentamiento y endurecerse por enfriamiento.

tetraédrica Geometría molecular de cuatro átomos o grupos de átomos alrededor de un átomo central con un ángulo de enlace de 109.5°.

torr Unidad de presión equivalente a 1 mm Hg.

triangular plana Geometría molecular de tres grupos en las esquinas de un triángulo equilátero alrededor de un átomo central que está en el centro del triángulo.

triple enlace Enlace que se forma compartiendo tres pares de electrones.

troposfera La región más baja de la atmósfera; se extiende desde la superficie de la Tierra hasta una altura de unos 12 km.

unidad de masa atómica (uma) Unidad de una escala de masas atómicas relativas de los elementos; 1 uma = 1/12 la masa de un átomo de carbono con seis protones y seis neutrones.

unidad formular El agrupamiento catión-anión más simple representado por la fórmula de un compuesto iónico; también la unidad representada por cualquier fórmula.

vaporización Cambio de una sustancia de la fase líquida a la gaseosa.

velocidad Cambio en alguna cantidad medible por unidad de tiempo.

velocidad de reacción Cambio en la concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo.

velocidad inicial La velocidad instantánea de una reacción determinada en el momento en que se inicia la reacción.

volatilidad La tendencia de un líquido a evaporarse.

voltajes estándar Voltajes de celda medidos en condiciones estándar.

volumen molar estándar El volumen ocupado por 1.000 mol de un gas ideal a la temperatura y presión estándar (0 °C y 1 atm), igual a 22.414 L.

Í N D I C E

Nota: Los números de página en *cursivas* se refieren a ilustraciones; los números de página seguidos de t se refieren a tablas. Los números de página precedidos por A se refieren a los apéndices.

A

B

D

I

J

K

L

M

N

O

P

Las 25 sustancias químicas más producidas en Estados Unidos, 1995

Lugar y nombre	Producción (miles de millones de libras)	Cómo se hace	Usos finales
1. Ácido sulfúrico	95.4	Quema de azufre SO_2, oxidación de SO_2 a SO_3, reacción con agua. También se recupera del fundido de metales.	Fertilizantes, refinación del petróleo, fabricación de metales y sustancias químicas.
2. Nitrógeno	68.0	Se separa del aire líquido.	Atmósferas protectoras para metales, electrónica, etc., agente congelador de alimentos, producción de amoniaco.
3. Oxígeno	53.5	Se separa del aire líquido.	Producción de acero, procesamiento de metales y de sustancias químicas.
4. Etileno	47.0	Pirólisis de hidrocarburos del petróleo y gas natural.	Plásticos, producción de anticongelante, fibras y disolventes.
5. Óxido de calcio (cal)	41.2	Calentamiento de piedra caliza ($CaCO_3$).	Producción de acero, tratamiento de agua, materiales refractarios, pulpa y papel.
6. Amoniaco	35.6	Reacción catalítica de nitrógeno, aire e hidrógeno.	Fertilizantes, plásticos, fibras y resinas.
7. Ácido fosfórico	26.2	Reacción de ácido sulfúrico con roca fosfórica; quema de fósforo elemental y disolución en agua.	Fertilizantes, detergentes y compuestos de tratamiento de aguas.
8. Hidróxido de sodio	26.2	Electrólisis de solución de NaCl.	Sustancias químicas, pulpa y papel, aluminio, textiles y refinación del petróleo.
9. Propileno	25.7	Pirólisis del petróleo y sus productos.	Plásticos, fibras y disolventes.
10. Cloro	25.1	Electrólisis de NaCl. recuperación de usuarios de HCl.	Producción química, plásticos, disolventes, pulpa y papel.
11. Carbonato de sodio	22.3	Mena trona. De NaCl y piedra caliza con amoniaco.	Vidrio, sustancias químicas, pulpa y papel.
12. Metil *tert*-butil éter (MTBE)	17.6	Reacción de metanol con isobuteno, catalizada con ácido.	Aditivo de gasolina.
13. Dicloruro de etileno	17.3	Cloración de etileno.	Producción de cloruro de vinilo.
14. Ácido nítrico	17.2	Oxidación de amoniaco a dióxido de nitrógeno, que luego se disuelve en agua.	Nitrato de amonio y fertilizantes de fosfato, explosivos nitro, plásticos, colorantes y lacas.
15. Nitrato de amonio	16.0	Reacción de amoniaco y ácido nítrico.	Explosivos, fertilizantes, cerillas y fuentes de monóxido de dinitrógeno.
16. Benceno	16.0	Del petróleo y el alquitrán de hulla.	Poliestireno, otras resinas, nylon y caucho.
17. Urea	15.6	Reacción de NH_3 y CO_2 a presión.	Fertilizantes, piensos, adhesivos y plásticos.
18. Cloruro de vinilo	15.0	Deshidrocloración de dicloruro de etileno.	Polímeros, películas, recubrimientos y molduras.
19. Etilbenceno	13.7	Alquilación de benceno.	Producción de estireno.
20. Estireno	11.4	Deshidrogenación de etilbenceno.	Polímeros, caucho, poliésteres.
21. Metanol	11.3	Del gas natural. Se oxida el metano a CO y H_2; conversión catalítica a alcohol.	Polímeros, adhesivos.
22. Dióxido de carbono	10.9	Quemar hidrocarburos, calentar piedra caliza.	Producción de urea, carbonato de sodio, bebidas; extinguidores de incendios.
23. Xileno	9.4	Del petróleo y productos de pirólisis.	Producción de ácido tereftálico.
24. Formaldehído	8.1	Oxidación de metanol.	Adhesivos, plásticos, desinfectantes y conservadores.
25. Ácido tereftálico	8.0	Oxidación de xileno; reacción catalizada del benceno con carbonato de potasio.	Plásticos de poliéster, fibras, películas.

Los 25 principales productores químicos de Estados Unidos, 1995

(Ventas de sustancias químicas en miles de millones de dólares)

Dow Chemical (19.2), DuPont (18.4), Exxon (11.7), Hoechst Celanese (7.4), Monsanto (7.3), General Electric (6.6), Mobil (6.2), Union Carbide (5.9), Amoco (5.7), Occidental Petroleum (5.4), Eastman Chemical (5.0), BASF Corp. (4.9), Shell Oil (4.8), Huntsman Chemical (4.3), Arco Chemical (4.3), Rohm and Haas (3.9), ICI Americas (3 8), Chevron (3.8), Allied Signal (3.7), W. R. Grace (3.7), Ashland Oil (3.6), Air Products (3.5), Hanson (3.2), Praxair (3.1), Ciba U.S. (3.0)

Datos de *Chemical & Engineering News*, 24 de junio de 1996.

Constantes físicas y químicas

Número de Avogadro	$N = 6.0221367 \times 10^{23}$/mol
Carga del electrón	$e = 1.60217733 \times 10^{-19}$C
Constante de Faraday	$F = 9.6485309 \times 10^{4}$ C/mol de electrones
Constante de los gases	$R = 8.314510$ J/K·mol
	$= 0.082057$ L·atm/K·mol
π	$\pi = 3.1415926536$
Constante de Planck	$h = 6.6260755 \times 10^{-34}$ J·s
Velocidad de la luz (en el vacío)	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m/s

Factores de conversión y relaciones útiles

Longitud

Unidad SI: metro (m)

1 kilómetro = 1000. metros
= 0.62137 milla
1 metro = 100. centímetros
1 centímetro = 10. milímetros
1 nanómetro = 1.00×10^{-9} metro
1 picometro = 1.00×10^{-12} metro
1 pulgada = 2.54 centímetros (exactamente)
1 Ångstrom = 1.00×10^{-10} metro

Masa

Unidad SI: kilogramo (kg)

1 kilogramo = 1000. gramos
1 gramo = 1000. miligramos
1 libra = 453.59237 gramos = 16 onzas
1 ton = 2000. libras

Volumen

Unidad SI: metro cúbico (m^3)

1 litro (L) = $1.00 \times 10^{-3} m^3$
= 1000. cm^3
= 1.056710 cuartos
1 galón = 4.00 cuartos

Energía

Unidad SI: joule (J)

1 joule = 1 $kg \cdot m^2/s^2$
= 0.23901 caloría
= 1 C × 1 V
1 caloría = 4.184 joules

Presión

Unidad SI: pascal (Pa)

1 pascal = 1 N/m^2
= 1 $kg/m \cdot s^2$
1 atmósfera = 101.325 kilopascales
= 760. mmHg = 760 torr
= 14.70 $lb/pulg^2$

Temperatura

Unidad SI: kelvin (K)

0 K = −273.15 °C
K = °C + 273.15 °C
? °C = (5 °C/9 °F)(°F − 32 °F)
? °F = (9 °F/5 °C) °C + 32 °F

Ubicación de tablas y figuras útiles

Propiedades atómicas y moleculares

Radios atómicos	Figuras 8.20, 8.21
Energías de enlace	Tabla 6.3
Longitudes de enlace	Tabla 9.2
Configuraciones electrónicas	Tabla 8.3, 8.4
Electronegatividad	Figura 9.8
Radios iónicos	Figura 8.22
Energías de ionización	Tabla 8.7

Propiededes termodinámicas

Entalpía, energía libre, entropía	Apéndice J
Entalpías de formación (valores selectos)	Tabla 6.4
Capacidades caloríficas específicas	Tabla 6.1
Algunos valores de entropía molar estándar a 298.15K	Tabla 7.1
Constantes de equilibrio selectas (basadas en concentración)	Tabla 13.1
Entalpías molares de vaporización y puntos de ebullición	Tabla 15.2

Ácidos, bases y sales

Ácidos y bases comunes	Tabla 4.2
Nombres y composición de iones poliatómicos	Tabla 3.5
Pautas de solubilidad	Tabla 3.8
Iones monoatómicos comunes	Figura 3.2
Aminoácidos comunes	Tabla 11.12
Sistemas amortiguadores	Tabla 17.6

Diversas

Alcanos selectos	Tabla 3.3
Agentes oxidantes y reductores	Tabla 4.3
Ligandos comunes	Figura 9.11
Unidades de energía	Tabla 11.4
Composición del aire seco	Tabla 14.1

El mundo de la Química

Conceptos y aplicaciones

El mundo de la Química: Conceptos y aplicaciones, presenta los hechos, teorías y modelos para un curso formal de química y le indica al estudiante cómo aplicarlos para entender el mundo que le rodea.

La obra resulta interesante y accesible para quienes tienen pensado estudiar carreras relacionadas con la química, otras ciencias naturales, o ingeniería y sus campos de estudio afines, ya que ha sido preparada para motivar a una gran diversidad de estudiantes con distintas habilidades y objetivos.

De particular importancia es la integración de la química orgánica, la bioquímica y la química ambiental en todo el libro.

En cada capítulo se incluye una gran diversidad de ejemplos, así como ejercicios y preguntas, para apoyar nuestra meta de que los estudiantes desarrollen una comprensión a largo plazo en lugar de sólo memorizar.